கரிம வேதியியல்

[பகுதி I—இரண்டாம் புத்தகம்]

(பட்டப்படிப்புக்குரிய சிறப்புப்பாடம்)

கி. கண்ணபிரான்

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

க. நூ. வெ. இ. வரிசை எண்—257

கரிம வேதியியல்

(பகுதி 1—இரண்டாம் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரிய சிறப்புப்பாடம்)

ஆசிரியர்

கி. கண்ணபிரான், எம்.ஏ., எம்.எஸ்.ஸி. (ஹானர்சு),

வேதியியல் பேராசிரியர்,

பூ. சா. கோ. கலைக்கல்லூரி, கோவை.

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—January, 1971

D.C.P. No. 257

© Directorate of Collegiate Publications

ORGANIC CHEMISTRY—Part I (Book II)-Major

K. KANNABIRAN

Net Price Rs. 4·75
(NO DISCOUNT)

Printed by
Kabeer Printing Works,
Madras-5

அணிந்துரை

(திரு இரா. நெடுஞ்செழியன், தமிழகக் கல்வி-சுகாதார அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பத்து ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ., வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப்படிப்பு வகுப்புகளிலும் விஞ்ஞானப் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழி பெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம் நூல்களை வெளி யிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றுன 'கரிம வேதியியல் (பகுதி 1—இரண்டாம் புத்தகம்)' என்ற இந்நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்—கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகத்தின் 257ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை 292 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும்; அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பலவகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரித்தாகுக.

பொருளடக்கம்

			பக்கம்
1.	பல்-ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்கள் (Poly-hydric alcohols)	...	1
2.	அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் (Alkyl Halides)	...	32
3.	ஈதர்கள் (Ethers)	...	60
4.	ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் (Aldehydes and Ketones)	...	82
5.	ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் (Mono Carboxylic Acids)	...	163
6.	அமில வழிப்பொருள்கள்	...	198
7.	இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் (Dicarboxylic Acids)	...	240

கரிம வேதியியல்

(பகுதி 1—இரண்டாம் புத்தகம்)

1. பல்–ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்கள்
(Poly-hydric alcohols)

பல்ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்களில் தனித்தனி ஹைடிராக்சி தொகுதிகள் தனித்தனி கரி அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஹைடிராக்சி தொகுதிகள் ஒரே கரி அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டிருப்பின் அச் சேர்மம் உறுதிப்பாடற்றதாகும்.

இரு ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்கள் அல்லது கிளைக்கால்கள்
(Dihydric alcohols or glycols)

இரு ஹைடிராக்சி தொகுதிகளைக் கொண்டிருக்கும் சேர்மங்கள் இரு ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்கள் எனப் பெயர்பெறும். ஹைடிராக்சி தொகுதிகள் அமைந்திருக்கும் இடங்களைப்பொறுத்து அவைகளை α, β, γ.....கிளைக்கால்கள் என வகைப்படுத்தலாம். α, β, γ கிளைக் கால்கள் முறையே 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 கிளைக்கால்கள் எனவும் பெயர் பெறும்.

பெயரிடுதல் (Nomenclature) :

α-கிளைக்கால்களின் பெயர்கள், அவைகள் எந்த ஒலிஃபீன்களிலிருந்து (olefines) நேரடி ஹைடிராக்சி தொகுதி ஏற்றத்தின் மூலம் பெறப்படுகின்றனவோ அவைகளைப் பொறுத்துப் பெயர்பெறும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

$CH_2OH{\cdot}CH_2OH$—எத்திலீன் கிளைக்கால் (Ethylene glycol).

$CH_3{\cdot}CHOH{\cdot}CH_2OH$—புரோப்பிலீன் கிளைக்கால் (Propylene glycol).

$(CH_3)_2CHOH{\cdot}CH_2OH$—ஐசோபியூட்டிலீன் கிளைக்கால் (Isobutylene glycol)

β, γ கிளைக்கால்கள் நேரான பல் மெத்திலீன்களிலிருந்து பெறப்படு வனவாகக் கருதப்பட்டுப் பெயரிடப்படுகின்றன.

$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$—மும்மெத்திலீன் கிளைக்கால் (Trimethylene glycol)

$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$—ஐம்மெத்திலீன் கிளைக்கால் (Penta methylene glycol)

I. U. P. A. C. முறைப்படி இவ்வகையின் சேர்மங்களைக் குறிப்ப தற்கு டையால் (diol) என்னும் விகுதியையும், பக்கத் தொகுதிகளை யும், இரு ஹைடிராக்சி தொகுதிகளையும் குறிப்பதற்கு எண்களையும் பயன்படுத்தவேண்டும்.

$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$. புரோப்பேன்—1 : 2—டையால். (Propane—1 : 2—diol)

$$CH_2OH-CH_2-\underset{|}{\overset{CH_3}{}}CH-CH_2-\underset{|}{\overset{CH_3}{}}CH-CH_2OH$$

ஹெக்சேன் 2 : 4—இரு மீத்தைல்—1 : 6—டையால் (Hexane—2 : 4—dimethyl—1 : 6—diol)

எத்திலீன் கிளைக்கால், கிளைக்கால் (Ethylene glycol or glycol)

CH_2OHCH_2OH கிளைக்கால் எனப் பெயர் பெறும். இதை ஈதேன் 1 : 2 டையால் எனவும் கூறலாம்.

தயாரிக்கும் முறை :

1. குளிர்ந்த விளாவிய காரம் கலந்த பர்மாங்கனேட்டுக் கரைச லுக்குள் எத்திலீனைச் செலுத்துவதன் மூலம் இதைப் பெறலாம்.

$$CH_2=CH_2+[O]+H_2O \rightarrow CH_2OH-CH_2OH.$$

2. எத்திலீன் இரு புரோமைடை (ethylene dibromide) விளா விய கார்பனேட்டுடன் கொதிக்கவைத்தால் கிளைக்கால் கிடைக்கும்.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot Br \\ | \\ CH_2 \cdot Br \end{matrix} + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2NaBr + CO_2 \ (50\%)$$

இவ் வினையில் கிளைக்காலின் விளைச்சல் குறைவாகக் காணப்படும். இதற்குக் காரணம் ஓரளவு எத்திலீன் புரோமைடு வினைல் புரோமைடாக (vinyl bromide) மாறுவதுதான். எத்திலீன் புரோமைடை அசெட்டிக்

அமிலத்துடன்கூடிய பொட்டாசியம் அசெட்டேட்டுடன் வெப்பப்படுத்தி, அவ்வாறு பெறப்பட்ட கிளைக்கால் ஈர் அசெட்டேட்டை நீராற் சிதைப்பதன் மூலம் கிளைக்காலை மிகுதியான அளவில் பெறலாம்.

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + 2CH_3COOK \rightarrow \begin{array}{l} CH_2{\cdot}OCOCH_3 \\ | \\ CH_2{\cdot}OCOCH_3 \end{array} + 2\ KBr \xrightarrow{HCl} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} (83-84\%)$$

3. எத்திலீன் குளோரோ ஹைடிரின் (ethylene chlorohydrin) விளைவிய சோடியம் கார்பனேட்டுடன் நீராற் சிதைவுக்கு உட்படுத்தினால் கிளைக்கால் கிடைக்கும்.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[Na_2CO_3]{H_2O} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

4. எத்திலீன் ஆக்சைடு விளைவிய ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து கிளைக்காலைக் கொடுக்கும்.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>O + H_2O \xrightarrow{HCl} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

5. வணிகத் துறையில், எத்திலீனை வெள்ளி வினை ஊக்கியின் முன்னிலையில் காற்றில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து, அவ்வாறு பெறப்பட்ட எத்திலீன் ஆக்சைடை அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தி, விளைவிய கந்தக அமிலத்தின் மூலம் நீராற் சிதைப்பதால் கிளைக்காலைப் பெறலாம்.

$$CH_2=CH_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>O \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

இயல்புகள் : கிளைக்கால் வண்ணமற்ற வழுவழுப்பான திரவம். (கிரேக்கம் : glukus - இனிப்பு). இஃது இனிப்புச் சுவை உடையது. இது தண்ணீரிலும், ஆல்கஹால்களிலும் கரையும் ; ஆனால், ஈதரில் இது கரையாது. திரவநிலையில் இஃது இணைப்பு மூலக்கூறுகளாக (associated molecules) உள்ளது.

கிளைக்காலின் வினைகள் : கிளைக்கால்கள் இரண்டு ஓரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதிகளைக் கொண்டிருப்பதால், அஃது ஓரிணைய

ஆல்கஹால்களின் இயல்புகளை இரண்டு மடங்காகக் கொண்டுள்ளது. இஃது இரண்டு ஆல்கஹால் தொகுதிகளைக் கொண்டிருப்பினும் ஓர் ஆல்கஹால் தொகுதி மற்றொரு தொகுதியைவிட விரைவாக வினைபடுகிறது. இதற்குக் காரணம் கிளைக்காலில் உள்ள ஓரிணை ஆல்கஹால் தொகுதி, $R-O-CH_2\cdot CH_2OH$ போன்ற வேறு சேர்மத்திலுள்ள ஓரிணை ஆல்கஹால் தொகுதியைவிட விரைவாக வினைபடும் தன்மை உடையது. இதனால் ஒரு தொகுதியை ஒருவகைப்பட்ட வினைக்கும், மற்றொரு தொகுதியை வேறு வினைக்கும் உட்படுத்தி அணைவுப் பொருள்களைப் (complex products) பெறலாம்.

1. சோடியம் கிளைக்காலுடன் வினைபுரியும்பொழுது 50° வெப்பநிலையில் ஓர் ஆல்கஹால் தொகுதிமட்டும் வினைக்குட்படுகிறது. 160° வெப்பநிலையை உயர்த்தும்பொழுதுதான் இருசோடியம் வழிப்பொருள்களைப் (derivative) பெறலாம்.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[50^\circ]{Na} \begin{array}{c} CH_2ONa \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[160^\circ]{Na} \begin{array}{c} CH_2ONa \\ | \\ CH_2ONa \end{array}$$

2. ஹைடிரஜன் குளோரைடு கிளைக்காலுடன் 160° வெப்பநிலையில் எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரினையும் (ethylene chloro hydrin) 200° வெப்பநிலையில் எத்திலீன் குளோரைடையும் கொடுக்கும்.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[160^\circ]{HCl} \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[200^\circ]{HCl} \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

கிளைக்கால் பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுகளுடன் வினைபுரியும்பொழுது ஆல்கஹால் தொகுதிகள் ஹாலைடுகளால் மாற்றீடு செய்யப்படுகின்றன

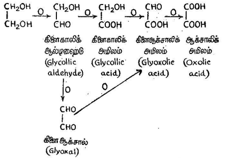
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{PCl_5} \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

3. பாஸ்பரஸ் மூவயோடைடு (triiodide) மட்டும் கிளைக்காலுடன் எத்திலீனைக் கொடுக்கும். [பொதுவாகவே எல்லா அண்டை ஈர் அயோடைடுகள் (Vic-diiodides) உறுதிப்பாடு குறைந்தவை.]

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{PI_3} \left[\begin{array}{c} CH_2I \\ | \\ CH_2I \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + I_2$$

4. நைட்ரிக் அமிலத்துடன் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் செய்யும்பொழுது ஒவ்வொரு $-CH_2OH$ தொகுதியும் $-CHO$ தொகுதியாக மாறிப் பின்பு

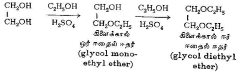
–COOH தொகுதியாக உருமாற்றம் அடைகிறது. இவ் வினையின் உறுபொருள்கள் பின்வருமாறு :



அமிலம் கலந்த பெர்மாங்கனேட், அமிலம் கலந்த டைக்குரோமேட், ஈய நால் அசெட்டேட் (lead tetra acetate) பெர் அயோடிக் அமிலம் (periodic acid) இவற்றில் ஒன்றின்மூலம் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் உறும் பொழுது கரி அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு பிளவுறுகிறது. இதனல் கிளைக்கால், ஃபார்மால்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2OH \cdot CH_2OH \xrightarrow{O} HCHO + HCHO$$

5. கிளைக்கால்கள் ஆல்கஹால்களுடன் சேர்ந்து ஒரு, இரு ஈதர் களைக் கொடுக்கும்.



ஓர் ஈதைல் ஈதர் செல்லோசால்வ் (cellosolve) எனப் பெயர் பெறும். இது செல்லுலோஸ் நைட்ரேட்டைக் (cellulose nitrate) கரைக்கப் பயன்படுகிறது.

6. கிளைக்கால் அமிலங்களுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கும். காட்டாக அசெட்டிக் அமிலத்துடன் ஒற்றை எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கும்.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2O\boxed{H\ \ HO}OC\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OOCCH_3 \end{array}$$

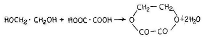
கிளைக்கால் ஓர் அசெட்டேட் (glycol mono acetate)

நைட்ரிக் அமிலமும் கந்தக அமிலமும் கலந்த கலவையுடன் வினைப்பட்டு, கிளைக்கால் எத்திலீன் இரு நைட்ரேட்டைக் (ethylene dinitrate) கொடுக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2HNO_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array} + 2H_2O$$

எத்திலீன் இரு நைட்ரேட்டு

எத்திலீன் கிளைக்காலை ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தும் பொழுது, வளையச் சேர்மமான, எத்திலீன் ஆக்சலேட் உண்டாகிறது.



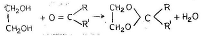
இந்த வினை ஆக்சாலிக் அமிலத்திற்குமட்டும் சிறப்பாக அமைந்துள்ளது.

கிளைக்காலை மற்ற ஈரடிய அமிலத்துடன் (dibasic acids) வெப்பப் படுத்தினால் குறுகுவினை பலபடிகள் (condensation polymers) கிடைக்கும்.

$$HOCH_2-CH_2O\boxed{H\ \ HO}OC-(CH_2)_n-CO\boxed{OH+H}OCH_2$$
$$-CH_2O[H+HOOC-(CH_2)_n-CO[OH+\ldots\ldots\ldots\rightarrow$$
$$HO-CH_2-CH_2-O-CO-(CH_2)_n-CO-O-CH_2-CH_2O$$
$$-CO-(CH_2)_n-CO\ldots\ldots\ldots\rightarrow$$

7. அமிலம் உடன் இருக்க, கிளைக்காலானது ஆல்டிஹைடுகள் கீட்டோன்களுடன் வினைபுரிந்து முறையே வளைய அசெட்டால்கள்,

வளையக் கீட்டால்கள் (cyclic acetals and cyclic ketals) ஆகிய 1 : 3-டை ஆக்சோலேன்களைக் (1 : 3 dioxalanes) கொடுக்கிறது.



8. கிளைக்காலை நீரகற்றியுடன் (dehydrating agent) வெப்பப் படுத்தும்பொழுது அசெட்டால்டிஹைடு (acetal dehyde) கிடைக்கும்.

$$CH_2OH-CH_2OH \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3CHO+H_2O$$

ஆனல், ஃபாஸ்பாரிக் (phosphoric acid) அமிலம், போன்ற நீரகற்றியுடன் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது பல் எத்திலீன் கிளைக்கால்கள் (poly ethylene glycols),கிடைக்கும். (எ-டு.) இரு எத்திலீன் கிளைக் கால் (diethylene glycol)

$$2CH_2OH-CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2OH-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$$

பயன்கள் : 60 சதம் (60%) கிளைக்கால் கரைசலின் உறைநிலை $-49°$. ஆகையால், இது குளிர் நாடுகளில் கார்களிலுள்ள வெப்பக் கழிப்பி (radiator)களில் உறைநிலையை எதிர்க்கும் பொருளாகப் பயன் படுகிறது. செல்லோசால்வ் (cellosolve) தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. கிளைக்காலின் இரு நைட்ரோ வழிப்பொருள் (dinitro derivative) நைட்ரோ கிளிசரினுடு சேர்ந்து வெடிப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது.

அமைப்பு (Constitution)

1. பகுப்பாய்வுக் குறிப்புப்படி (analytical data) கிளைக்காலின் வீத வாய்பாடு CH_3O எனவும், மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_2H_6O_2$ எனவும் தெரிகிறது.

2. அது PCl_5-உடன் சேர்ந்து $C_2H_4Cl_2$ என்னும் வாய்பாடுள்ள சேர்மத்தைத் தருவதால் கிளைக்காலில் இரண்டு ஆல்கஹால் $(-OH)$ தொகுதிகள் உள்ளன என்பதை அறிகிறோம்.

3. கிளைக்காலை எத்திலீன் இருபுரோமைடிலிருந்து (ethylene dibromide) பெறுவதன் மூலம் இரு $-OH$ தொகுதிகள் வெவ்வேறு கரி அணுவுடன் இணைந்துள்ளன என்பது தெளிவு. மேலும் இரு $-OH$ தொகுதிகள் ஒரே கரி அணுவுடன் இணைந்திருப்பின் அச் சேர்மம் உறுதிப்பாடற்றதாகும். ஆனல், கிளைக்கால் உறுதிப்பாடுள்ள சேர்மம். ஆகையால் கிளைக்காலின் வாய்பாடு CH_2OH-CH_2OH ஆகும்.

4. கிளைக்காலை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்வதால் கிடைக்கும் கடைசி விளைபொருள் ஆக்சாலிக் அமிலம் என்பதால் மேற்கண்ட கூற்று உறுதியாகிறது. மேலும் இதன் வாய்பாடு இதைத் தொகுப்பு முறையால் உண்டாக்கப்படுவதன் மூலம் உறுதியாகிறது.

$$C + H_2 \xrightarrow{2000^\circ} CH{\equiv}CH \xrightarrow[Ni]{[H]} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2}$$

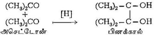
அசெட்டிலீன் (acetylene) — எத்திலீன் (ethylene)

$$CH_2Br-CH_2Br \xrightarrow{AqKOH} CH_2OH-CH_2OH$$

எத்திலீன் இருபுரோமைடு
(ethylene dibromide)

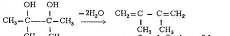
பினக்கால் (Pinacol): $R_2C(OH)-C(OH)R_2$ என்ற வாய்பாடுள்ள கிளைக்கால்கள் பினக்கால்கள் எனப்படும். அவைகளில் எளிய பினக்கால், நால்மீதைல் எத்திலீன் கிளைக்கால் (**tetra methyl ethylene glycol**) $(CH_3)_2C(OH)-C(OH)\ (CH_3)_2$ ஆகும். இது பினக்கால் எனப் பெயர் பெறும்.

அசெட்டோனை மக்னீசயம் ரசக்கட்டின் மூலம் ஆக்சிஜன் குறைப்புக்கு (reduction) உட்படுத்தினல் பினக்கால் உண்டாகிறது.



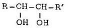
அசெட்டோன் (acetone) — பினக்கால் (pinacol)

பினக்கால் வெள்ளை நிறமான படிக வடிவமுள்ள திடப்பொருள். இது தண்ணீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும். இதிலிருந்து நீரகற்றும் பொழுது இரு மீதைல் பியூட்டாஈரீன் (**dimethyl butadiene**) கிடைக்கும்.

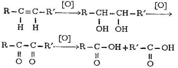


டைமீதைல் பியூட்டா ஈரீன்.

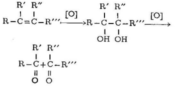
CrO_3 மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யும்பொழுது அசெட்டோன் கிடைக்கும்.



என்ற வாய்பாடுள்ள கிளைக்கால்களைப் பெர்மாங்கனேட் மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றும்பொழுது முதலில் α-இருகீட்டோன்கள் (α-diketones) உண்டாகின்றன; மேலும் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யும்பொழுது கரி-கரி இணைப்பு பிளவுற்று அமிலம் உண்டாகும். [அல்க்கீன்கள் பெர்மாங்கனேட் மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் உறும்பொழுது கிளைக்கால்கள் உண்டாவதால் மேலே கண்ட வினை முழுவதையும் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.]



RR'C=CR''R''' என்ற வாய்பாடுள்ள அல்க்கீன்கள் ஆக்சிஜனேற்றப் பிளவு (oxidative fission) மூலம் இரண்டு கீட்டோன்களை மட்டும் கொடுக்கின்றன.

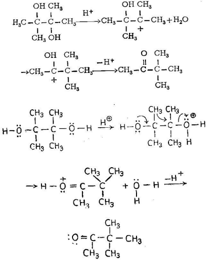


பினக்கால்-பினக்கோலோன் இடமாற்றம் (**Pinocol-Pinacolone rearrangement**): பினக்காலைக் கந்தக அமிலம் போன்ற வலிய அமிலத்துடன் (strong acid) வினைப்படச்செய்யும்பொழுது அது மீதைல் மூவிணைய பியூடைல் கீட்டோனாக (**methyl tertiary butyl ketone**) என்ற பினக்கோலோனாக உருமாற்றம் அடைகிறது.

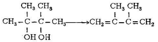
$$\underset{\text{பினக்கால்}}{(CH_3)_2-C(OH)-C(OH)\,(CH_3)_2} \rightarrow \underset{\text{பினக்கோலோன்}}{CH_3-CO-C(CH_3)_3} + H_2O$$

இந்த இடமாற்றத்தில் ஒரு கரி அணுவுடன் இணைந்துள்ள கரி அணு பெயர்ந்து மற்றைய கரி அணுவுடன் இணைந்து, தண்ணீர் மூலக்கூறு வெளியேறி இடமாற்றம் முழுமையை அடைகிறது.

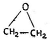
இந்த இடமாற்றத்தின் வழிமுறை (mechanism) விட்மோரால் (Whitmore) தெளிவு செய்யப்பட்டதால் இது விட்மோர் வினைவழி முறை (Whitmore mechanism) எனப் பெயர்பெற்றது. அவ் வழி முறைகீழ்வருமாறு :



இத்துடன் ஒரு களைதல் வினையும் (elimination reaction) நடைபெறுகிறது; இதனால் ஒரு ஈர்ஒலிஃபீன் (diolefin) உண்டாகிறது.

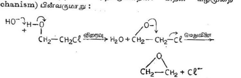


எத்திலின் ஆக்சைடு (Ethylene oxide) :

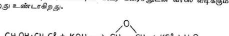


I. U. P. A. C. முறைப்படி கரி அணுக்கள் தொடரில் ஓர் ஆக்சிஜன் அணு இரண்டு கரி அணுக்களுக்கிடையே இணைந்திருப்பின் அதை ஈப்பாக்சி (epoxy) என்ற பகுதியால் குறிப்பிடலாம். இம்மாதிரி பெயரிடும் முறை வளையச் சேர்மமாகப் பெயரிடுமிடத்தில் ஒவ்வாது. இதன்படி எத்திலீன் ஆக்சைடை ஈப்பாக்சி ஈத்தேன் (epoxy ethane) என்று கூறலாம்.

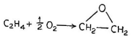
பினக்கால் ஆவியைச் சூடாக்கிய அலுமினாவின் மீது செலுத்தும் போதும், டையாக்சானில் கரைந்த பினக்கால் கரைசலை, ஃபாஸ்பாரிக் அமிலம் பொதிந்த சிலிக்கா களி (silica gel)யின் வழியாகச் செலுத்தும் போதும் இந்த மாற்றங்கள் ஏற்படுகின்றன. அதன் வழிமுறை (mechanism) பின்வருமாறு :



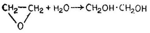
இந்த ஈப்பாக்சி ஈத்தேன், எத்திலின் குளோரோ ஹைட்ரினைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடின் அடர் கரைசலுடன் வாலை வடிக்கும் பொழுது உண்டாகிறது.



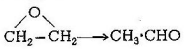
அடுத்துள்ள தொகுதி பங்கு பெறும் வினைக்கு (neighbouring group participation) இஃது ஓர் எடுத்துக்காட்டு. எத்திலீனையும் காற்றையும் அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தி 200–400° வெப்ப நிலையில் வெள்ளி வினையூக்கியின் (catalyst) மேல் செலுத்தித் தொழில் துறையில் எத்திலீன் ஆக்சைடைத் தயாரிக்கிறார்கள்.



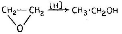
இயல்புகள் : எத்திலீன் ஆக்சைடு வண்ணமற்ற வாயுப்பொருள். இதன் கொதிநிலை 10·7°. இது தண்ணீர், எத்தனால் (ethanol) ஈதர்களில் கரையும். தண்ணீரில் கரைந்த கரைசல் மெதுவாகக் கிளைக்காலாக மாறுகிறது; விளாவிய ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் இந்த வினை விரைவில் நடைபெறுகிறது.



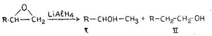
இது வெப்பப்படுத்தும்பொழுது மூலக்கூறு இடமாற்றத்திற்கு (molecular rearrangement) உட்பட்டு அசெட்டால்டிஹைடு (acetal dehyde)ஆக மாறும்.

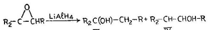


இஃது அம்மோனியா கலந்த வெள்ளி நைட்ரேட்டுக் கரைசலைக் குறைக்கிறது. இது சோடியம் ரசக்கட்டுடன் (sodium amalgam) சேர்ந்து எத்தனாலாகக் குறைகிறது.



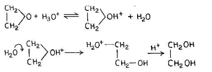
பொதுவாக ஈப்பாக்சைடுகள் லித்தியம் அலுமினியம் ஹைடிரைடுடன் சேர்ந்து ஆக்சிஜன் குறைப்பு ஏற்பட்டு ஆல்கஹாலாக மாறுகின்றன. சீர்மையற்ற ஈப்பாக்சைடுகள் மிகை மாற்றீடுள்ள (more highly substituted) ஆல்கஹாலைத் தருகிறது. எடுத்துக்காட்டுகள் I, III முக்கியமான உறுபொருள்கள்.



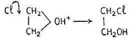


ஆனால் அலுமினியம் குளோரைடு அல்லது புரோமைடின் முன்னிலையில் மேற்கண்ட வினை செயல்படின் II & IV முக்கியமான வினைபொருள்களாகும்.

விளாவிய அமிலத்துடன் சேர்ந்து எத்திலீன் ஆக்சைடு எத்திலீன் கிளைக்காலாக மாறுகிறது. அடர்ஹாலோஜென் அமிலத்துடன் சேர்ந்து எத்திலீன் ஹாலோஜெனோ ஹைட்ரினை (ethylene halogenohydrin) மாறும். மிகை அளவு அமிலம் உடனிருக்க ஆல்கஹால்களுடன் சேர்ந்து ஓர் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது. அமிலத்தின் முன்னிலையில் மேற்கண்ட வினையின் வழிமுறை வருமாறு.

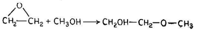


வீரிய ஹாலஜென் அமிலத்துடன் வழிமுறை பின்வருமாறு :



எத்திலீன் ஆக்சைடு ஹைடிரஜன் சயனைடுடன் (hydrogen cyanide) வினைபுரிந்து எத்திலீன் சயனோ ஹைடிரினைக் (cyano hydrin) கொடுக்கும்.

அதிக அழுத்தநிலையில் இதை மெத்தனல் (methanol) உடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினால் மீத்தைல் செல்லோஸ்லோவ் (methyl celloslove) என்று கூறப்படும் கிளைக்காலின் மீத்தைல் ஈதர் (methyl ether of glycol) கிடைக்கும்.



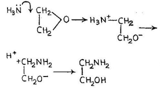
இதற்கு இணையான ஈத்தைல் ஈதர்கள் ஈத்தைல் செல்லோஸ்லோவ் என்று அழைக்கப்படும். செல்லோஸ்லோவ்கள் சிறந்த கரைப்பான்

(solvent) ஆகும். எத்திலீன் ஆக்சைடுகள் அம்மோனியாவுடன் வினைபுரிந்து மூன்றுவகைப்பட்ட அமினோ ஆல்கஹால் கலவையைக் கொடுக்கின்றன. அவைகளுக்கு எத்தனால் அமைன்கள் (ethanol amines) என்று பெயர்.

$$C_2H_4O + NH_3 \rightarrow CH_2OH-CH_2-NH_2 \xrightarrow{C_2H_4O}$$

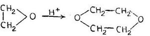
$$(CH_2OH-CH_2)_2NH \xrightarrow{C_2H_4O} (CH_2OH-CH_2)_3N$$

இவ் வினையின் வழிமுறை பின்வருமாறு :



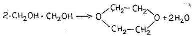
1 : 4 டையாக்சான் (1 : 4 Dioxan)

1. ஈர் எத்திலீன் ஈராக்சைடு (diethylene dioxide), எத்திலீன் ஆக்சைடு ஓர் அமில வினையூக்கியுடன் (4% கந்தக அமிலம்) செயல்படும்பொழுது உண்டாகிறது.

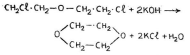


டையாக்சான்

2. கிளைக்காலைச் சிறிது கந்தக அமிலத்துடனோ, அல்லது அடர் ஃபாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்துடனோ வாலை வடிக்கும்பொழுது டையாக்சான் உண்டாகிறது.



3. 2 : 2′ இரு குளோரோ ஈர்ஈத்தைல் ஈதரை, பொட்டாசியம் ஹைட்டிராக்சைடுடன் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது டையாக்சான் உண்டாகிறது.



டையாக்சான் எண்ணெய் போன்ற ஒரு நீர்மம். இதன் கொதிநிலை 101·5°. இதற்கு விரும்பத்தகுந்த மணம் உண்டு. இஃது ஆய்வுக் கூடத்திலும், தொழில்துறையிலும் ஒரு கரைப்பானகப் பயன்படுகிறது. இது தண்ணீரிலும் கரிமக் கரைப்பான்களிலும் கலக்கக்கூடியது.

மும்ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள்
(Trihydric alcohols)

கிளிசெரால் ஒரு முக்கியமான மும்ஹைட்ரிக் ஆல்கஹால் $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$. இது விலங்குகள், பயிர்கள் இவற்றினின்று கிடைக்கும் கொழுப்புகளிலும் எண்ணெய்களிலும் கிளிசெரைல் எஸ்ட்டர்களாக, [முக்கியமாகப் பால்மிடேட் (palmitate), ஸ்ட்டியரேட் (stearate), ஒலியேட் (oleate)] கிடைக்கிறது. வணிகத் துறையில் இது கிளிசெரின் (glycerine) என வழங்கப்படுகிறது.

உற்பத்தி செய்யும் முறை (Manufacture of glycerol)

வணிகமுறையில் கிளிசெராலைக் கீழ்க்கண்ட முறைகளில் தயாரிக்கலாம்.

1. **எண்ணெய்கள், கொழுப்புப் பொருள்களிலிருந்து பெறுதல்:** எண்ணெய்களும், கொழுப்புவகைப் பொருள்களும், பால்மிட்டிக் அமிலம் $C_{15}H_{31}COOH$ (palmitic acid) ஸ்ட்டியரிக் அமிலம் (stearic acid) $C_{17}H_{35}COOH$ போன்ற அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள் ஆகும். இவற்றை நீராற் சிதைத்தால் கிளிசெரால் கிடைக்கும்.

$$\begin{array}{l} CH_2OOCC_{17}H_{35}+HOH \\ \mid \\ CHOOCC_{17}H_{35}+HOH \\ \mid \\ CH_2OOCC_{17}H_{35}+HOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ \mid \\ CHOH \\ \mid \\ CH_2OH \end{array} + 3C_{17}H_{35}COOH$$

கிளிசெராலின் ஸ்ட்டியரிக் அமில எஸ்ட்டர் (ester of glycerol and stearic acid) — கிளிசெரால் (glycerol) — ஸ்ட்டியரிக் அமிலம் (stearic acid)

மேற்கண்ட முறையில் சோடாக்காரம் அல்லது பொட்டாஷ்காரம் இவைகளின் மூலம் நீராற் சிதைவு ஏற்படுவதால் அந்த அமிலத்தி னுடைய சோடியம், பொட்டாசியம் உப்புகள் (இவைகள் சோப்புகள் ஆகும்) கிடைக்கின்றன. ஆகையால் கிளிசெரால் சோப்பு உற்பத்தியில் துணை விளைபொருளாக (by-product) கிடைக்கிறது. சோப்பை நீக்கியபின் உள்ள கரைசலில் (spentlye) கிளிசெரால் இருக்கும். இதை இரும்பு பெர்சல்பேட்டுடன் (iron persulphate) சேர்த்தால் இதில் உள்ள மாசுகள் படிவுகளாகப் பிரிந்துவிடும். இந்தப் படிவை நீக்கியபின் மீதமுள்ள கரைசலைச் சோடாக்காரத்துடன் சேர்த்தால் அதிகமாக உள்ள இரும்பு, இரும்பு ஹைடிராக்சைடாகப் படியும். இந்தப் படிவையும் நீக்கிய தெளிந்த கரைசலைக் குறைந்த அழுத்தத்தில் ஆவியாக்கி எலும்புக் கரியுடன் (animal charcoal) சேர்த்தால் இது நிறமற்றதாகிவிடும். இது கடைசியாக அதிவெப்ப நீராவியில் (super heated steam) வாலை வடித்து, பின்பு வெற்றிடப் பாத்திரங்களில் ஆவி யாக்கிச் சுத்தப்படுத்தப்படுகிறது. இவ்வாறு கிடைத்த கிளிசெரால் 99·9% சுத்தமானது.

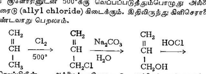
2. **நொதி முறைகள்** (Fermentation Process): முதல் உலகப் போரின்போது ஜெர்மன் மக்கள் எண்ணெய், கொழுப்புப் பொருள்கள் கிடைக்காததால் வேறு முறையைக் கையாண்டார்கள். சர்க்கரையைச் சோடியம் சல்பைட் உடனிருக்க, புளிக்கவைப்பதன் மூலம் அதிக அளவில் கிளிசெரால் பெறப்பட்டது.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + CH_3CHO + CO_2$$

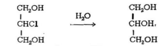
குளுக்கோஸ் (glucose) — கிளிசெரால் — அசெட்டால் டிஹைடு

இம் முறையில் 20—25% விளைவு கிடைக்கும்.

3. (a) **தொகுப்பு முறை** (Synthetic Process): பெட்ரோலி யத்தைச் சிதைப்பதனுல் (cracking) புரொப்பிலீன் கிடைக்கும். இதைக் குளோரினுடன் 500°க்கு வெப்பப்படுத்தும்பொழுது அல்லைல் குளோரைடு (allyl chloride) கிடைக்கும். இதிலிருந்து கிளிசெராலைக் கீழ்க்கண்டவாறு பெறலாம்.

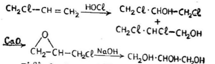


புரொப்பிலீன் (propylene) — அல்லைல் குளோரைடு (allyl chloride) — அல்லைல் ஆல்கஹால் (allyl alcohol)



கிளிசெரால் β ஒரு குளோரோஹைடிரின் (glycerol β mono chloro hydrin) — கிளிசெரால் (glycerol)

புரொப்பலீன் உற்பத்தி செய்யப் பயன்படும் பெட்ரோலியம் மலிவான காரணத்தால் இம்முறையில் குறைந்த செலவில் கிளிசெராலைத் தயாரிக்கலாம். சிறிது வேறுபட்ட முறையும் பின்பற்றப்படுகிறது. அது வருமாறு :



எப்பிக்குளோரோஹைட்ரின்
(Epichlorohydrin)

3 (b) இன்னொரு புதிய முறை ஆசுமியம் நாலாக்சைடையும் (osmium tetroxide), ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடையும், அக்ரால்டிஹைடுடன் (acraldehyde) சேர்ப்பது. இதனால் கிளிசெரால்டிஹைடு (glyceraldehyde) உண்டாகிறது. இதில் வினையூக்கியின் மூலம் ஹைட்ரஜன் ஏற்றும்பொழுது கிளிசெரால் உண்டாகிறது.

$$CH_2{=}CH.CHO \xrightarrow{H_2O_2} CH_2OH.CHOH.CHO \xrightarrow{H_2} CH_2OH.CHOH.CH_2OH.$$

இயல்புகள் : இது நிறமற்ற ஒரு திரவம். இது நீருறிஞ்சும் இயல்புடையது. இதன் கொதிநிலை 290°. அந்நிலையில் சிதைவுறும். இது தண்ணீரிலும், ஆல்கஹால்களிலும் எல்லா அளவுகளிலும் கலக்கும். எனினும் ஈதருடன் கலக்காது. இஃது இனிப்புச் சுவை பொருந்தியது. சுத்தமான கிளிசெரால் 17°யில் படிகமாகும். இது பாகுபோன்றதொரு நீர்மம்.

கிளிசெராலின் வினைகள் (Reactions of glycerol): கிளிசெரால் இரண்டு ஓரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதியையும் ஓர் ஈரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதியையும் கொண்டிருப்பதால் இஃது அத்

தொகுதிகளின் வினையைக் கொடுக்கும். கிளிசெராலில் உள்ள கரி அணுவைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

$$\overset{\alpha}{CH_2OH} - \overset{\beta}{CHOH} - \overset{\gamma \text{ அல்லது } \alpha'}{CH_2OH}$$

1. பாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் வினை : கிளிசெராலை ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் (phosphorous pentachloride) வினைப்படுத்தும்பொழுது, மூன்று $-OH$ தொகுதிகளும் குளோரினால் மாற்றீடு செய்யப்பட்டுக் கிளிசெரால் முக்குளோரைடு (glycerol trichloride) [அல்லது 1, 2, 3 முக்குளோரோ புரோப்பேன் (1, 2, 3 trichloropropane)] கிடைக்கிறது.

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH \xrightarrow{PCl_5} CH_2Cl - CHCl - CH_2Cl$$

கிளிசெரால் முக்குளோரைடு
(glycerol trichloride)

2. எஸ்ட்டர்கள் உண்டாதல் (Formation of Esters): இது மூன்று வகையான (series) எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கும். இஃது அசெட்டிக் நீரிலியுடன் (acetic anhydride) வினைபுரிந்து ஒற்றை, இரு, மும் அசெட்டேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது.

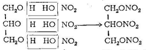
$$\begin{array}{l} CH_2OOCCH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2OOCCH_3 \\ | \\ CHOOCCH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

கிளிசெரால் ஒற்றை அசெட்டேட் (glycerol mono acetate)　　கிளிசெரால் இரு அசெட்டேட் (glycerol diacetate)

$$\begin{array}{l} CH_2OOCCH_3 \\ | \\ CHOOCCH_3 \\ | \\ CH_2OOCCH_3 \end{array}$$

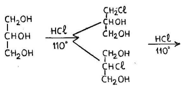
கிளிசெரால் மூவசெட்டேட்
(glycerol triacetate)

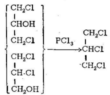
கிளிசெராலை அடர்கந்தக, நைட்ரிக் அமிலக் கலவையுடன் 10—25° வெப்பநிலையில் வினைப்படுத்தினால் கிளிசெரால் மூன்று நைட்ரேட்டு எனப்படும் கிளிசெராலின் நைட்ரிக் எஸ்ட்டர் கிடைக்கும். இஃது எஸ்ட்டரே ஒழிய நைட்ரோ சேர்மம் அன்று.



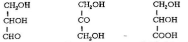
நைட்ரோகிளிசெரீன்
(nitroglycerin)

110°C வெப்பநிலையில் உலர்ந்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன், கிளிசெரால் α, β ஆகிய இரண்டு ஒற்றைக்குளோரோ ஹைட்ரின்களைக் கொடுக்கிறது. இதில் α-வகைதான் மிகுதியும் உண்டாகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் அதே வெப்பநிலையில் தொடர்ந்து வினைப்படுத்தும்பொழுது α : α', α : β இரு குளோரோஹைட்ரின்கள் உண்டாகின்றன. இவற்றில் α : α' வகை சிறிது கூடுதலான அளவில் இருக்கிறது.





3. ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப் பயன்படும் பொருளைப்பொறுத்துக் கிளிசெரால் வெவ்வேறு வினைபொருள்களைக் கொடுக்கும். அவ் வினை பொருள்கள் பின்வருமாறு :

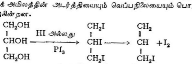


கிளிசெரால்டிஹைடு (glyceraldehyde) — இருஹைடிராக்சி அசெட்டோன் (dihydroxy acetone) — கிளிசெரிக் அமிலம் (glyceric acid)

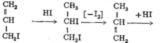
டார்ட்ரோனிக் அமிலம் (tartronic acid) — மீசோ ஆக்சாலிக் அமிலம் (meso oxalic acid)

புரோமின், விளாவிய நைட்ரிக் அமிலம் போன்ற மிதமான ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் (**mild oxidising agent**) கிளிசெராலுடன் சேர்ந்து கிளிசெரால்டிஹைடு, இரு ஹைடிராக்சி அசெட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன. அடர் நைட்ரிக் அமிலம் கிளிசெராலைக் கிளிசெரிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது. மிகைத்திறன் ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் (**powerful oxidising agents**) கரி அணுப் பிணைப்பைப் பிளந்து ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும், கரியமிலவாயுவையும் கொடுக்கின்றன.

4. ஆக்சிஜன் இறக்கம் (Reduction): கிளிசெரால் ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் (**hydroiodic acid**) சேர்ந்து பலவித வினை பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. இந்த வினைபொருள்கள் ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தின் அடர்த்தியையும் வெப்பநிலையையும் பொறுத்து வேறுபடுகின்றன.



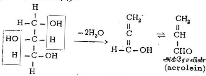
(உறுதிப்பாடற்ற மூவயோடைடு) (அல்லைல் அயோடைடு)



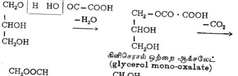
உறுதிப்பாடற்றது — புரோப்பீன் (propene)

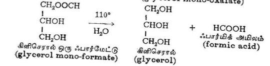
ஐசோப்புரோப்பைல் அயோடைடு
(isopropyl iodide)

5. **நீர் அகற்றல் வினை :** பொட்டாசியம் பைசல்பேட்டு (potassium bisulphate), ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐயாக்சைடு போன்ற நீரகற்றிகள் (dehydrating agents) கிளிசெராலுடன் வினைபுரிந்து அக்கிரிலிக் அமிலம் (acrylic acid) அல்லது அக்ரோலினைக் (acrolein) கொடுக்கிறது.



6. **ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் வினை :** கிளிசெராலை ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் 110° வெப்பநிலையில் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இந்த வினையில் முதல் உறுபொருள் கிளிசெரால் ஓர் ஆக்சலேட் (glycerol mono-oxalate) ஆகும். இதிலிருந்து கார்பன் டை-ஆக்சைடு நீக்கப்பட்டுக் கிளிசெரால் ஒரு ஃபார்மேட் கிடைக்கிறது. கடைசியாக இப் பொருளை நீராற் சிதைக்கும்பொழுது கிளிசெராலும் ஃபார்மிக் அமிலமும் உண்டாகின்றன.

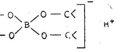




ஆய்வுக்கூடங்களில் (in laboratories) ஃபார்மிக் அமிலம் இம்முறையில்தான் தயாரிக்கப்படுகிறது. மேற்கண்ட வினையில் வெப்பநிலை 230° ஆக இருந்தால் கிளிசெரால் ஒரு ஃபார்மேட்டு, அல்லைல் ஆல்கஹால், கார்பன் டைஆக்சைடு தண்ணீராகச் சிதைவடையும்.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-OCH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{230^\circ} \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + CO_2 + H_2O$$

7. கிளிசெரால் போரிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து ஓர் அணைபொருளைக் (complex) கொடுக்கிறது. இது போரிக் அமிலத்தைக் காட்டிலும் கூடுதலான மின்கடத்துதிறன் (electrical conductivity) உடையது. இந்த அணைபொருள் போரோஸ்பைரானிக் அமிலம் (borospiranic acid) என்று நம்பப்படுகிறது. இந்த அணைபொருளில் போரான் (boron) அணுவுடன் சேர்ந்துள்ள இரண்டு வளையங்கள் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக உள்ளன. [ஆகையால் தான் ஸ்பைரான் (spiran) என்று பெயர்.]



ஆனால், கிளைக்கால் போரிக் அமிலத்துடன் இவ்வகைப் பொருளைத் தந்து கிளைக்காலின் மின்கடத்து (electrical conductivity) திறனை அதிகப்படுத்துவதில்லை. இதிலிருந்து கிளைக்காலில் உள்ள இரு ஹைடிராக்சி தொகுதிகள் மாறுபக்க (trans) இடங்களிலும், கிளிசெராலில் உள்ள ஹைடிராக்சி தொகுதிகள் ஒருபக்க (cis) இடத்திலும் உள்ளன என்று தெரிகிறது.

கிளிசெராலின் பயன்கள் : நைட்ரோகிளிசெரின் உற்பத்திசெய்யக் கிளிசெரால் பயன்படுகிறது. அல்லைல், புரோப்பைல் வழிப்பொருள்கள் தயாரிப்பதில் இது முதற்பொருளாக அமைகிறது. மேலும் இஃது அச்சுக் கோவை மைகளிலும் (printing ink) உறைநிலை எதிர்ப்பியாகவும் (anti freeze), மசவுப் பொருளாகவும் (lubricating agent) பயன்படுகிறது. இது மேலும் இனிப்பு தயாரிக்கப் பயன்படும் பொருளாகவும், உணவுப் பாதுகாப்புப் பொருளாகவும் (preservative), கிளிசெரின் சோப்புத் (glycerin soap) தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. நீரை

உறிஞ்சும் இயல்புள்ளதால் இது புகையிலையிலும், சவரச்சோப்பிலும் நமைப்புக் கொடுக்கப் பயன்படுகிறது.

கிளிசெராலின் வடிவமைப்பு (Structure of glycerol)

1. கிளிசெராலின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_3H_8O_3$ ஆகும்.

2. கிளிசெரால் PCl_5 உடன் சேர்ந்து முக்குளோரோ வழிப் பொருளையும், அசெட்டிக் நீரிலியுடன் (acetic anhydride) சேர்ந்து மூன்று அசெட்டில் வழிப்பொருளையும் தருகிறது. இதிலிருந்து கிளிசெரால் மூன்று $-OH$ தொகுதிகளைக் கொண்டுள்ளது என்பது தெளிவு. ஆகையால் அதன் மூலக்கூறு வாய்பாட்டை $C_3H_5\,(OH)_3$ என்று எழுதலாம்.

3. கீழ்க்கண்ட உண்மைகளிலிருந்து மூன்று $-OH$ தொகுதிகள் வெவ்வேறு கரி அணுவுடன் சேர்ந்துள்ளது என்பதை அறியலாம்.

(a) கிளிசெரால் ஒருநிலையான (stable) பொருள். ஆனால் இரு $-OH$ தொகுதிகளை ஒரு கரி அணுவுடன் கொண்டுள்ள பொருள்கள் நிலையற்றவை.

(b) இஃது ஒரு—இரு—மூவெஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கிறது.

(c) இது PCl_5-உடன் வினைபுரிந்து 1 : 2 : 3 முக்குளோரோ புரோப்பேனை $CH_2Cl\ CH_2Cl\ CH_2Cl$ கொடுக்கிறது. ஆகையால் கிளிசெராலின் வடிவமைப்பு

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

4. இவ்வமைப்பு தொகுப்பு (synthesis) முறையால் மேலும் உறுதிசெய்யப்படுகிறது.

$$C + H_2 \xrightarrow{2000^\circ} CH=CH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} CH_3{\cdot}CHO \xrightarrow{[O]}$$

அசெட்டிலீன் (acetylene) — அசெட்டால்டிஹைடு (acetaldehyde)

$$CH_3\,COOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} (CH_3\,COO)_2\,Ca$$

அசெட்டிக் அமிலம் (acetic acid) — கால்சியம் அசெட்டேட்டு (calcium acetate)

$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \xrightarrow{[H]}$
அசெட்டோன்
(acetone)

$CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{P+I_2} CH_3CHICH_3$
ஐசோப்புரோப்பைல் ஆல்கஹால் (isopropyl alcohol) — ஐசோப்புரோப்பைல் அயோடைடு (isopropyl iodide)

$\xrightarrow{\text{ஆல்கஹால் } KOH} CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CHClCH_2Cl$
புரோப்பைலீன் (propylene) — புரோப்பிலீன் இரு குளோரைடு (propylene dichloride)

$\xrightarrow{ICl} CH_2Cl\,CHCl\,CH_2Cl \xrightarrow[\text{அழுத்தம்}]{H_2O\ (170^\circ)}$
முக்குளோரோப்புரோப்பேன் (trichloro propane)

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$
கிளிசெரால்
(glycerol)

நைட்ரோ கிளிசெரின்
(Nitro glycerine)

20° வெப்பநிலையிலுள்ள அடர்கந்தக அமிலமும் புகையும் நைட்ரிக் அமிலமும் கூடிய கலவையில் கிளிசெராலைத் தெளிக்கும்பொழுது **(spraying)** கிளிசெரைல் நைட்ரேட்டு **(glyceryl nitrate)** கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2O\,\boxed{H\quad HO}\,NO_2 \\ | \\ CHO\,\boxed{H\quad HO}\,NO_2 \\ | \\ CH_2O\,\boxed{H\quad HO}\,NO_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array} \rightarrow +3H_2O.$$

நைட்ரோகிளிசெரின் மஞ்சள்நிற எண்ணெய்போன்ற திரவமாகப் பிரியும். அமிலத்தை நீக்குவதற்கு இதை முறையே தண்ணீரிலும்,

சோடியம் கார்பனேட்டிலும் கழுவுதல் வேண்டும். பின்பு நன்றுக உலர்த்தவேண்டும்.

சுத்தமான நைட்ரோகிளிசெரின் வண்ணமற்ற திரவம். இது குளிரச்செய்யும்பொழுது படிகமாகிறது. இதன் உருகுநிலை 13·2°. இ∴து இனிப்புச் சுவையுடையது. தண்ணீரில் கரையாது. இதனுடைய ஆவி நச்சுத்தன்மையுடையது.

இது சூடேற்றும்பொழுது நன்றுகத் தீப்பிடித்து எரியும். ஆனல் இதை அதிர்விற்கு (shock) உட்படுத்தும்பொழுது இது வெடிக்கிறது. இதன் மூலக்கூறு போதுமான அளவு ஆக்சிஜனைக் கொண்டிருப்பதால் கரியும், ஹைடிரஜனும் இதனுடைய ஆக்சைடுகளாக மாறுகின்றன.

$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \longrightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$$

இந்த வினையில் உறுபொருள்களின் கொள்ளளவு (volume) மிகவும் அதிகமாகி, அழுத்தம் அதிகமாவதால் வெடி உண்டாகிறது. ஆல்∴பிரட் நோபெல் (Alfred Nobel) அதன் வெடிச் சக்தத்தைக் கட்டுப்படுத்தி அதை ஓர் உபயோகமுள்ள பொருளாக மாற்றினர். அவர் நைட்ரோ கிளிசெரினுடன் மணலைச் (siliceons earth) சேர்த்து டைனமைட் (dynamite) எனப்படும் பொருளைக் கண்டுபிடித்தார். இதைக் கவனத்துடன் கையாளலாம்; ஓரிடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத்திற்கு எடுத்துச் செல்லலாம். வெடிக்கும் ஜெலாடின் எனப்படும் பொருளையும் அவர் கண்டுபிடித்தார். இது நைட்ரோ செல்லுலோஸ் என அழைக்கப்படும். 8% வெடிப்பஞ்சும் (gun cotton) 92% நைட்ரோ கிளிசெரினும் கலந்ததாகும். இங்கிலாந்து நாட்டுப் பொறியிய லாளர்கள் கார்டிட் (cardite) எனப்படும் மற்றொரு வெடிப்பொருளைக் கண்டுபிடித்தார்கள். இது 30% நைட்ரோகிளிசெரினையும் 30% வெடிப் பஞ்சையும் 5% வாசெலீனையும் (vaseline) கொண்டது. இந்த வெடிப் பொருள்கள் பாறைகளை உடைப்பதற்கும், சுரங்கங்களிலும் பயன் படுகின்றன.

ஹேலோ ஹைடிரன்கள்
(Halo hydrins)

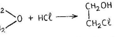
ஹேலோ ஹைடிரன்கள் பல் ஹைடிரிக் ஆல்கஹால்களின் வழிப் பொருள்கள் ஆகும். இவைகளில் –OH தொகுதிகள் ஹாலெஜன் அணுக்களால் மாற்றீடு செய்யப்பட்டிருக்கின்றன. குளோரின் அணு –OH தொகுதிக்குப் பதிலாக மாற்றீடு செய்யப்பட்டிருந்தால் அச் சேர்மம் எத்திலீன் குளோரோ ஹைடிரன் (ethylene chlorohydrin) எனப்படும்.

எத்திலீன் குளோரோஹைடிரன் (Ethylene chlorohydrin) தயாரித்தல்

1. எத்திலீன், ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலத்துடன் (hypo chlorous acid) வினைபுரிந்து எத்திலீன் குளோரோஹைடிரனைக் கொடுக்கும்.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HOCl \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

2. ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலம் எத்திலீன் ஆக்சைடுடன் வினை புரிந்து எத்திலீன் குளோரோஹைடிரனைக் கொடுக்கும்.

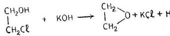


இயல்புகள் : இஃது ஒரு வண்ணமற்ற திரவம். இதன் கொதி நிலை 120°. தண்ணீரில் கரையும்.

இஃது அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து அமைனோ ஈதைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

இதை வீரிய பொட்டாஷ் காரத்துடன் (strong caustic potash) காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது எத்திலீன் ஆக்சைடு கிடைக்கிறது.



இது கரிமச் சேர்க்கை முறைகளில் (organic synthesis) பெரிதும் பயன்படுகிறது. இஃது இருவகைப்பட்ட வினைத் தொகுதிகளைக் கொண்டிருப்பதே இதற்குக் காரணம். (எடுத்துக்காட்டு) நீர்த்த சோடியம் சயனைடுடன் இதை வெப்பப்படுத்தும்பொழுது முதலில் எத்திலீன் சயனோஹைடிரன் (ethylene cyanohydrin) கிடைக்கும். இப் பொருளை நீராற் சிதைக்கும்பொழுது β ஹைடிராக்சி புரோப் பியோனிக் அமிலம் (β-hydroxy propionic acid) கிடைக்கும்.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + NaCN \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2CN \\ (79\text{-}80\%) \end{matrix} + NaCl$$

$$\underset{CH_2CN}{\overset{CH_2OH}{|}} \xrightarrow{HCl} \underset{CH_2COOH}{\overset{CH_2OH}{|}}$$

இஃது இண்டிகோ (indigo), மஸ்டர்டு வாயு (mustard gas) நோவாகேன் (novocane) ஆகியவைகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

அடைபடாத ஆல்கஹால்கள்
(Unsaturated alcohols)

அடைபடாத ஆல்கஹால்களில் மிகவும் எளிமையானது வினைல் ஆல்கஹால் (vinyl alcohol) $CH_2=CHOH$ ஆகும். வினைல் குளோரைடை (vinyl chloride) நீராற் சிதைப்பதன் மூலம் வினைல் ஆல்கஹாலைப் பெறமுடியாது. காரணம் வினைல் ஆல்கஹால் அசெட்டால்டிஹைடாக இடமாற்றம் அடைகிறது.

$$CH_2=CHOH \rightleftharpoons CH_3CHO$$

வினைல் ஆல்கஹால்
(Vinyl alcohol)

இது நிலையற்ற ஒரு சேர்மமாயினும் இதனுடைய பல வழிப்பொருள்கள் நிலையானவை. அசெட்டிலீனையும் (acetylene) மற்ஞெரு வினைப்பொருளையும் (reactant) பொருத்தமான வினையூக்கியின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தவன் மூலம் தகுந்த வழிப்பொருளைப் பெறலாம். (எடுத்துக்காட்டு) வினைல் குளோரைடு (vinyl chloride)

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_2=CHCl$$

ஆய்வுக் கூடங்களில் வினைல் குளோரைடு அல்லது புரோமைடுகளை, எத்திலீன் குளோரைடு அல்லது புரோமைடுகளை எத்தனுலிக் பொட்டாசியம் ஹைடிராக்சைடுடன் (ethanolic potassium hydroxide) வெப்பப்படுத்துவதன் மூலம் பெறுகிறர்கள்.

$$CH_2Br-CH_2Br+KOH \xrightarrow{\text{எத்தனுல்}} CH_2=CHBr+KBr+H_2O$$

பல வினைல் சேர்மங்கள் பிளாஸ்டிக்குகள் செய்யப் பயன்படுகின்றன.

வினைல் சயனைடு (Vinyl cyanide) அல்லது அக்ரிலோ நைட்ரைல்

வினைல் சயனைடு, சயனோ ஈதைல் (cyano ethyl) $-CH_2-CH_2-CN$ தொகுதியைப் புகுத்துவதற்குப் (ஏற்றுவதற்கு) பயன்படுகிறது. வினைபுரி மெத்திலீன் (active methylene) தொகுதிகளைக் கொண்ட

சேர்மங்களுடன் வினைல் சயனைடு வினைப்படும்போது சயனோ ஈதைல் ஏற்றம் (**cyano ethylation**) எனப்படும் இவ் வினை நடைபெறுகிறது. இவ் வினையில் நீர் கலந்த அல்லது ஆல்கஹால் கலந்த கரைசல்கள் (**aquous or ethanolic solution of alkalis**) பயன்படுகின்றன.

(எ. கா.)

$$CH_3-CO-CH_2-CH_3+2CH_2=CH-CN \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CN \\ | \\ CH_3-CO-C-CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2-CN \\ (90\%) \end{array}$$

இம் மாதிரி வினை, நிறையச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. வினைபுரி மெத்திலீனைக்கொண்ட சேர்மங்களோடு மட்டும் அல்லாது ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்கள், ஆல்கஹால்கள், ஃபீனால்கள் ஆகிய வற்றோடும் சயனோ எத்திலேஷன் வினை நடைபெறும்.

வினைல் ஹாலைடுகளில் உள்ள ஹாலஜன் அணு வினைபுரியும் தன்மை அற்றது. இதற்குக் காரணம் உடனிசைவின் (**resonance**) காரணமாக ஹாலஜன் அணு சிறிதளவு ஈரிணைப்பு (**double bond**) இயல்பைப் பெற்று, C–Cl இணைப்பின் நீளம் குறைந்து, கார்பன் அணுவுடன் நன்றாகச் சேர்ந்துகொள்வதுதான் என்று நம்பப்படு கிறது.

$$CH_2=CH-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longleftrightarrow \overset{-}{\ddot{C}}H_2-CH=\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

மேற்கண்ட உடனிசைவின் காரணமாக இச் சேர்மம் மேலும் நிலையான தன்மையைப் பெறுவதால் ஹாலோஜென் அணு வினைபுரியும் தன்மை அற்றதாக உள்ளது.

வால்ஷ் (**Walsh**) என்பவர் இதை வேறு விதமாகவும் விளக்குகிறார். அது பின்வருமாறு: Sp^2 கரி அணு, Sp^3 கரி அணுவைக் காட்டிலும் எலெக்ட்ரான்களைத் தன் பக்கம் இழுக்கும் திறன் வாய்ந்தது. இதன் காரணமாக $-C=C-Cl$-ல் உள்ள $-C-Cl$ இணைப்பு, $-C-C-Cl$-ல் உள்ள இணைப்பைக் காட்டிலும் வலிமையுடையது.

ஹாலஜனின் வினை அற்ற தன்மையை மூலக்கூறு மண்டல முறையின் (**M. O. method**) மூலமாகவும் விளக்கலாம்.

அல்லைல் ஆல்கஹால் (Allyl alcohol)

$$CH_2=CH-CH_2OH$$

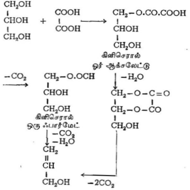
புரோப் 2–ஈன் –1–ஆல் (Prop–2–en–1–ol)

1. அழுத்த நிலையில் அல்லைல் குளோரைடையும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடையும் கொதிக்க வைப்பதன்மூலம் பெருமளவில் இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_2=CH-CH_2Cl+NaOH \xrightarrow{150^\circ} CH_2=CH-CH_2OH+NaCl$$

2. லித்தியம் ஃபாஸ்ஃபேட்டு உடனிருக்க, புரோப்பிலீன் ஆக்சைடு (propylene oxide) மாற்றுக்குதலுக்கு (isomerisation) உட்பட்டு அல்லைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது. இதுவும் வணிக முறையே.

3. கிளிசெராலை ஆக்சாலிக் அமிலம் அல்லது ஃபார்மிக் அமிலத்துடன் 260° வெப்பநிலையில் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது அல்லைல் ஆல்கஹாலைப் பெறலாம்.



நடைமுறையில் ஃபார்மிக் அமிலம் அதிக விளைவைக் (yield) கொடுப்பதால் அதையே பயன்படுத்துகிறார்கள்.

இயல்புகள் : அல்லைல் ஆல்கஹால் நிறமற்ற நீர்மம். இதன் கொதிநிலை 97°. இது காரமான மணம் பொருந்தியது. இஃது எல்லா விகிதங்களிலும் தண்ணீரில் கலக்கக்கூடியது.

அல்லைல் ஆல்கஹால் அடைபடாத சேர்மத்தின் இயல்பையும், ஓரிணைய ஆல்கஹாலின் இயல்பையும் உடையது. விளாவிய காரம் கலந்த பர்மாங்கனேட்டுடன் (dilute alkaline permanganate) சேரும்பொழுது கிளிசெராலாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைகிறது.

$$CH_2=CH-CH_2OH+H_2O+[O]\rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

அல்லைல் ஆல்கஹால் (அது போன்ற $\alpha-\beta$ அடைபடாத ஓரிணைய, ஈரிணைய ஆல்கஹால்களும்) மாங்கனீசு ஆக்சைடுடன் சேர்ந்து அதததற்குரிய ஆக்சோ (oxo) சேர்மங்களாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைகிறது.

$$CH_2=CH-CH_2OH\xrightarrow{MnO_2}CH_2=CH-CHO$$

அக்ரிலிக் ஆல்டிஹைடு

பொதுவாக ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தின்போது இரு பிணைப்பு (double bond) பாதிக்கப்படும். இதைக் கீழ்க்கண்டவாறு தடுக்கலாம். முதலில் அல்லைல் ஆல்கஹாலைப் புரோமின் ஏற்றத்திற்கு உட்படுத்தி, பிறகு ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து பின்பு மெத்தனாலில் கரைந்துள்ள துத்த நாகத் தூளுடன் (zinc dust in methanolic solution) வினைப் படுத்தி, புரோமின் அணுக்களை நீக்கி அக்ரிலிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$CH_2=CH-CH_2OH\xrightarrow{Br_2}CH_2Br-CHBr-CH_2OH\xrightarrow{HNO_3}$$

$$CH_2Br-CHBr-COOH\xrightarrow[MeOH]{Zn}CH_2=CH-COOH$$

அல்லைல் ஆல்கஹால் அடைபடாத சேர்மங்களின் இயல்பையுடையதாதலால், புரோமின் ஹைடிரஜன் புரோமைடுடன் சேர்ந்து சேர்ப்புப் பொருள்களைக் கொடுக்கிறது (addition compounds).

$$CH_2=CH-CH_2OH+Br_2\rightarrow CH_2Br-CHBr-CH_2OH$$

2 : 3 இருபுரோமோ புரோப்பேனால்—1
(2 : 3 dibromopropanol—1)

$$CH_2=CH-CH_2OH+HBr\rightarrow CH_3CHBrCH_2OH$$

2 - புரோமோ புரோப்பேனால்—1
(2 - bromo propanol—1)

ஹைடிரஜனுடன் சேர்ந்து, குறைந்து, *n* புரோப்பைல் ஆல்கஹாலைத் தருகிறது.

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow{[H]} CH_3-CH_2.CH_2OH$$

ஒரிணைய ஆல்கஹால் போன்று அல்லைல் ஆல்கஹாலும் எஸ்டடர்களைக் கொடுக்கும். காட்டாக PCl_5 உடன் வினைபுரிந்து அல்லைல் குளோரைடைக் கொடுக்கும்.

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow{PCl_5} CH_2=CH-CH_2Cl$$

அம்மோனியாவில் கலந்த வெள்ளி ஆக்சைடுடன் சேர்ந்து ஆக்சிஜன் ஏற்ற வினைக்குட்பட்டு அக்ரிலிக் ஆல்டிஹைடையும் (acrylic aldehyde) பின்பு அக்ரிலிக் அமிலத்தையும் (acrylic acid) கொடுக்கிறது.

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow{[O]} \underset{\text{அக்ரிலிக் ஆல்டிஹைடு}}{CH_2=CH\cdot CHO} \xrightarrow{[O]}$$

$$\underset{\text{அக்ரிலிக் அமிலம்}}{CH_2=CH-COOH}$$

அல்லைல் ஆல்கஹால் ஹாலோ ஃபார்ம் வினையையும் கொடுக்கிறது.

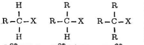
2. அல்க்கைல் ஹாலைடுகள்

(Alkyl Halides)

ஒரு ஹைட்ரோ கார்பன் மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை, ஒரு ஹாலோஜன் அணுவால் பதிலிட்டால் கிடைக்கும் உறுபொருள் அல்க்கைல் ஹாலைடு எனப்படும். ஒரு ஹாலோஜன் அணு இருந்தால் அஃது ஒற்றை ஹாலோஜன் சேர்மம் (**mono halogen compound**) என்றும், பல ஹாலோஜன் அணுக்கள் இருந்தால் அது பல் ஹாலோஜன் சேர்மம் (**Poly halogen compound**) என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக $CH_3.Cl$, $CH_3.I$ முதலியன ஒற்றை ஹாலோஜன் சேர்மங்கள்; $CHCl_2$, $CH_3.CHCl_2$ முதலியன பல் ஹாலோஜன் சேர்மங்கள்.

ஒற்றை ஹாலோஜன் சேர்மங்கள் (அல்க்கைல் ஹாலைடுகள்)

அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் மூன்று வகைப்படும். அவை ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் (**primary, secondary and tertiary**) எனப்படுபவை. ஓர் அல்க்கைல் ஹாலைடு எவ்வகைப் பட்டது என்பது பதிலிடப்படும் ஹைட்ரஜனின் இடத்தைப் (**type of hydrogen**) பொறுத்தது. எடுத்துக்காட்டுகளைக் கீழே காணலாம்.



ஓரிணையது (**primary**) ஈரிணையது (**secondary**) மூவிணையது (**tertiary**)

R - அல்க்கைல் தொகுதி

X - ஹாலோஜன் அணு

பெயரிடுதல் (Nomenclature): ஒற்றை ஹாலோஜன் சேர்மங் களை இருவகையில் பெயரிடலாம். ஒரு முறைக்குப் பொதுமுறை (**common system**) எனப்பெயர். இம்முறையில் அல்க்கைல் தொகுதி யின் பெயருடன் ஹாலோஜனின் பெயரும் சேர்த்து அழைக்கப்படு

கிறது. எடுத்துக்காட்டாக $CH_3{\cdot}Cl$ மீத்தைல் குளோரைடு எனவும், C_2H_5Cl ஈதைல் குளோரைடு எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

இரண்டாம் முறை I. U. P. A. C. முறையாகும். இம் முறையில் ஹைட்ரோகார்பன் பெயருக்கு முன்னல் 'ஹாலோ' என்பது சேர்ந்து, ஹாலோ ஹைட்ரோகார்பன் எனப்படுகிறது. ஹாலோஜன் இணைக்கப் பட்டுள்ள இடம் (position of halogen) கூடியவரையில் சிறிய எண்களால் குறிக்கப்படுகின்றது. சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் கீழே காணலாம்.

$CH_3{\cdot}Cl$ — குளோரோ மீதேன்

C_2H_5-Br — புரோமோ ஈதேன்

$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}I$ — 1–அயொடோ புரோப்பேன் (iodo propane)

$CH_3{\cdot}CH(I)-CH_3$ — 2–அயொடோ புரோப்பேன்

$CH_3{\cdot}CH(Br)-CH_2{\cdot}CH_2-CH_3$ — 2–புரோமோபென்டேன்

$CH_3{\cdot}CH(Br)-CH(I)-CH_3$ — 2–அயோடோ, 3–புரோமோ பியூட்டேன்

அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகள்

பல சேர்மங்களிலிருந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைத் தயாரிக்கலாம். சில தயாரிப்பு முறைகளைக் கீழே காணலாம்.

(i) பாரஃபின்களிலிருந்து பெறுதல்

பாரஃபீன்கள், குளோரின் அல்லது புரோமினுடன் வினைப்படும் பொழுது பதிலீட்டு வினைகள் நிகழ்கின்றன. கரி அணுவின் எண்ணிக்கை அதிகமான ஹைட்ரோகார்பன்கள் (higher hydrocarbons) இவ் வினைக்கு எளிதில் உட்பட்டு அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$C_5H_{12}+Cl_2 \rightarrow C_5H_{11}{\cdot}Cl+HCl$$

பென்ட்டேன் → பென்ட்டேல் குளோரைடு

(ii) ஆல்கஹால்களிலிருந்து பெறுதல்

ஆல்கஹால்கள் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளுடனே அல்லது பாஸ்பரஸ் குளோரைடுகளுடனே அல்லது தயோனில் குளோரைடுகளுடனே வினைப்படும்பொழுது அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் உண்டாகின்றன.

$$C_2H_5OH+PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl+POCl_3+HCl$$

$$3CH_3OH+PCl_3 \rightarrow 3CH_3Cl+H_3PO_3.$$

ஃபாஸ்ஃபரஸ் முப்புரோமைடு அல்லது மூவயோடைடு பயன்படும் பொழுது ஃபாஸ்பரஸ் அமிலமும் (phosphorous acid) உண்டாகிறது. இஃது ஆவியாகாத தன்மையுடையதாதலால் அல்க்கைல் ஹாலைடை வாலை வடித்துப் பிரித்துவிடலாம். மேலும் இவ் வினையைப் பிரிடினில் நிகழ்த்தும்பொழுது வினைச்சல் கூடுதலாகின்றது. ஃபாஸ்ஃபரஸ் முக்குளோரைடு கொண்டு அல்க்கைல் ஹாலைடு உண்டாக்கலாம். எனினும் புரோமைடு அல்லது அயோடைடு பயன்படுத்தும்பொழுது இவற்றிற்குரிய ஹாலைடுகளின் வினைச்சல் பலன் கூடுதலாக இருக்கிறது.

தயோனில் குளோரைடு பயன்படும்பொழுது அல்க்கைல் குளோரைடின் வினைச்சலும் கூடுதலாக இருக்கிறது. இங்கும் பிரிடினைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

$$R-OH+SOCl_2 \xrightarrow{\text{பிரிடின்}} R\cdot Cl+SO_2+HCl$$

இங்கு உண்டாவதில் அல்க்கைல் குளோரைடு தவிர மற்றைய இரண்டும் அமிலங்கள், வாயுப் பொருள்கள். இவற்றைக் காரக் கரைசல்களில் செலுத்திப் பிரித்துவிடலாம். மேலும் பிரிடின் சிறிது ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் சேர்ந்துவிடும்.

ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளும் ஆல்கஹாலுடன் வினைப்பட்டு அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைக் கொடுக்கும். இவ் வினையில் லூயிஸ் அமிலங்கள் (Lewis acids) வினையூக்கியாகப் பயன்படும். இதற்காகத் துத்தநாக உப்புகளைப் பயன்படுத்தலாம்.

$$R\cdot OH+HCl \xrightarrow[150°]{ZnCl_2} R\cdot Cl+H_2O$$

வினைவழி (Mechanism)

அமிலமும் ஆல்கஹாலும் முதலில் ஒருசேர்க்கைச் சேர்மத்தை உண்டாக்குகின்றன. (1)

$$R-\ddot{O}H+H-\ddot{X}: \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ R-\ddot{O}H \end{array}\right]^{+} :\ddot{X}:^{-}$$

இஃது ஓர் ஆக்சோனியம் உப்பு ஆகும். இதற்கு அல்க்கைல் ஹைட்ரோனியம் ஹாலைடு எனப் பெயர். ஆக்சிஜன் அணுவுடன் இரண்டு புரோட்டான்கள் சேர்ந்திருப்பதால் ஆக்சிஜன்–கரியணு பிணைப்பு வலுவிழக்கிறது. (சாதாரணமாக ஆக்சிஜன் அணுவில் இரண்டு பகிரா எலெக்ட்ரான் ஜோடிகள் இருக்கும்.) மேலும் அல்க்கைல் தொகுதியானது எதிர்மின் ஊட்டமுள்ள (negative) புரோமைடு

அயனியால் ஈர்க்கப்படுகிறது. எனவே இவை நடைபெறுவது வருமாறு :

$$R-\ddot{O}^{+}H \rightarrow R^{+} + H\ddot{O}H$$
$$\quad\; \ddot{H}$$
$$R^{+} + X^{-} \rightarrow R{:}\ddot{X}{:}$$

(iii) வெப்பவழி ஹாலோஜென் ஏற்றம் (Thermal halogenation)

ஒரு ஹைட்ரோ கார்பனை ஹாலோஜெனுடன் வெப்பப்படுத்தும் போது வெப்பவழி ஹாலோஜென் ஏற்றம் நிகழ்கிறது. மிக அதிகமான வெப்பநிலை தவிர்க்கப்படல்வேண்டும். ஏனெனில் அந் நிலையில் கரி அணு இடமாற்றம் நிகழக்கூடும். வெப்பவழி ஹாலோஜென் ஏற்றத்தில் வினைவழி வருமாறு :

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{வெப்பம்}} Cl\cdot + Cl.$$
$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$
$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3{\cdot}Cl + Cl.$$

குளோரின் தனி இயங்கு உறுப்பு (Free radical) உண்டாவது குறிப்பிடத்தக்கது. முதல் முறையின் வினைவழியும் இதை ஒத்ததே.

(iv) அல்க்கீன்களுடன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளைச் சேர்த்தல்

அல்க்கீன்கள் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளுடன் சேர்க்கை வினை புரிகின்றன. இதன் மூலம் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு உண்டாகிறது. இச் சேர்க்கை வினை எத்திலீனுடன் நிகழ்வதைவிட, புரோப்பிலீனுடன் விரைவாக நடைபெறுகிறது.

$$C_2H_4 \xrightarrow{HBr} C_2H_5Br$$

எத்திலீன் ஈதைல் புரோமைடு

(v) வினையூக்கியினால் ஹாலோஜென் ஏற்றம் (Catalytic halogenation)

ஹைட்ரோ கார்பனும் ஹாலோஜெனும் சேர்ந்த கலவையை செப்பகக் குளோரைடுடன் (cupric chloride) சேர்த்து வினைபுரிய வைத்தால் ஹாலோஜென் ஏற்றம் நிகழ்கிறது. செப்பகக் குளோரைடு இவ் வினையில் வினைவேக மாற்றியாகவும், வினைக்குத் துணைபுரிவதாகவும் உள்ளது.

(vi) ஒளிவழி ஹாலோஜென் ஏற்றம் (Photo halogenation)

சாதாரண வெப்பநிலையில் சூரிய ஒளியின் மூலமாகவோ அல்லது செயற்கை ஒளியின் மூலமாகவோ அல்க்கேன்களில் ஹாலோஜென்களை

ஏற்றலாம். இவ் வினையில் பல படிகளில் பதிலீட்டு வினை நடைபெறு கிறது. மேலும் இவ் வினையில் வெடி ஏற்படலாம். ஒளி ஆற்றலின் காரணமாக ஹாலோஜென் மூலக்கூறு பிளவுற்று இயங்கு உறுப்பைக் கொடுக்கிறது. இது பின்பு அல்க்கேன் மூலக்கூறுடன் வினைபட்டு அல்க்கைல் உறுப்பைக் கொடுக்கிறது. இவ்வாறு இது தொடர் வினை யாக (chain reaction) நிகழ்கிறது.

$$Cl_2 \xrightarrow{hv} 2Cl.$$
$$Cl.+RH \longrightarrow R\cdot+HCl$$
$$R\cdot+Cl_2 \longrightarrow RCl+Cl. \quad etc.$$

அல்க்கைல் ஹாலைடுகளின் பொது இயல்புகள்

பௌதிக இயல்புகள் : குறைந்த அணு எண்களைக் கொண்டவை (lower members) யாவும் வாயுக்கள். மிகுந்த அணுக்களைக் கொண்டவை (higher members) எல்லாம் நறுமணம் கொண்ட நீர்மங்கள். அல்க்கைல் ஹாலைடுகளின் கொதிநிலை, அடர்த்தி போன்றவை கீழ்க்காணும் வரிசையில் அமைந்துள்ளன.

அயோடைடு > புரோமைடு > குளோரைடு > ஃபுளூரைடு

வேதி இயல்புகள் : அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் மிகுந்த ஆற்றலுடன் வினைபுரியும் தன்மை படைத்தவை; இத் தன்மை கீழ்க்காணும் வரிசை யில் அமைந்துள்ளது.

அயொடைடு > புரோமைடு > குளோரைடு

ஹாலைடுகளின் ஹாலோஜென் அணுவானது வேறு தொகுதிகளா லும் அணுக்களாலும் சுலபமாகப் பதிலிடப்படும் தன்மை உடையது. ஹாலைடுகளில் மூவிணைய ஹாலைடுகள் மிக்க ஆற்றலுடன் வினைபுரிவன; ஈரிணையவை சிறிது குறைந்த ஆற்றலுடையனவாகவும், ஓரிணையன அதைவிடக் குறைந்த வினை ஆற்றல் உடையனவாகவும் உள்ளன. இனி, பொதுப்படையான சில வினைகளைக் காண்போம்.

1. நீராற் பகுப்பு (Hydrolysis)

அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் நீரில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக் சைடுடன் வினைபுரியும்பொழுது நீராற்பகுப்பு வினை நிகழ்கிறது. ஆல்க ஹாலும் பொட்டாசியம் ஹாலைடும் வினைபொருள்களாக அமைகின்றன.

$$R-X + KOH \longrightarrow R-OH + KX$$
$$C_2H_5.I + KOH \longrightarrow C_2H_5.OH + KI$$

ஈதைல்
ஆல்கஹால்

இவ் வினை ஒரு சமச்சீரற்ற வினை (heterocyclic reaction) ஆகும். இவ் வினைக்கு ஒற்றை மூலக்கூறு வினைவழிமுறை (unimolecular mechanism) இரு மூலக்கூறு வினைவழிமுறை (bimolecular mechanism) என இரு வினைவழிமுறைகள் மூலம் விளக்கம் காணலாம். இவற்றை SN_1 எனவும் SN_2 எனவும் குறிக்கலாம். இவை nucleophilic substitution by unimolecular mechanism என்பதையும் nucleophilic substitution by bimolecular mechanism என்பதையும் முறையே குறிக்கும்.

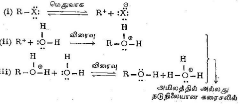
அல்க்கைல் ஹாலைடுகளில் உள்ள ஹாலைடுகளுக்குப் பதிலாக வேறு தொகுதியை மாற்றீடு செய்யலாம். குறிப்பாகக் கருகவர் வினைப் பொருள்கள் அல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினைப்பட்டு, கருகவர் வினைப்பொருள் ஹாலைடுக்குப் பதிலாக அமர்கிறது. இவ் வினைக்குரிய பொது சமன்பாடு வருமாறு :

$$R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}: + :Z^{\ominus} \rightarrow R-Z + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:^{\ominus}$$

$:Z^{\ominus}$ என்பது கருகவர் வினைப்பொருள்; அல்லது நீர்போன்ற நடுநிலை மூலக்கூறில் உள்ள ஆக்சிஜன் போன்ற கரு கவர் அணுவாகக்கூட இருக்கலாம்.

ஒற்றை மூலக்கூறு வினைவழி : இந்த வினைவழியில் வினை குறைந்தது இரண்டு கட்டங்களில் நடைபெறுகின்றது. முதல் கட்டத்தில் ஹாலோஜென் சேர்மம் அயனியாக மாறுகிறது; இரண்டாவதில் இவ்வாறு உண்டான நேர்மின்னூட்டமுள்ள (positive) கார்போனியம் அயனியுடன் கருகவர் (எலக்ட்ரான் வழங்கும்) வினைப்பொருள் அணைகிறது; அல்லது இணைகிறது. இத்தகைய வினைவழியில் நடைபெறுவது மூவிணைய பியூட்டைல் (tertiary butyl) குளோரைடு அல்லது புரோமைடு நீராற் பகுபடுவது ஆகும்.

அல்க்கைல் ஹாலைடு நீராற் பகுபடுவது இவ்வழியில் நடைபெறுவது வருமாறு :



$$\text{(iv)}\ R^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}^{\ominus}-H \xrightarrow{\text{விரைவு}} R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H \quad \text{(காரக் கரைசலில்)}$$

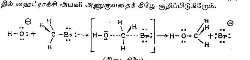
இதில் (i) மெதுவாகவும் (ii), (iii), (iv) ஆகியவை விரைவாகவும் நடைபெறுவதால் (i)இல் குறிக்கப்பட்ட வினையே இவ் வினை வேகத்தைக் **(rate of reaction)** குறிக்கும் வினை.

இரு மூலக்கூறு வினைவழி (Bimolecular mechanism): இவ் வழிப்படி நடைபெறும் வினையில் கரி-ஹாலோஜென் இணைப்பு பிளப் பதும், புதிய கரி-ஆக்சிஜன் பிணைப்பு ஏற்படுவதும் ஒரே சமயத்தில் நடைபெறும்; ஒற்றை மூலக்கூறு வினைவழியிற்போல் அடுத்தடுத்து அல்லது பல கட்டங்களில் நடைபெறுவது அன்று. காரக்கரைசலில் அல்க்கைல் ஹாலைடு ஒன்று, இரு மூலக்கூறு வினை வழிப்படி நீராற் பகுபடுவதைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{\ominus} + R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}: \;\rightarrow\; H-\overset{\sim\frac{1}{2}\ominus}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}}\ldots\ldots R \ldots\ldots \overset{\sim\frac{1}{2}\ominus}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}}:$$

$$\rightarrow H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-R + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:^{\ominus}$$

இங்கு வினைப் பொருள்கள் ஓர் இடைநிலையை **(transition state)** அடைகின்றன. இந்த நிலையில் $C-X$ பிணைப்பு நீட்சியுறு கிறது; இதனால் வலிவை இழக்கிறது. $C-O$ பிணைப்பு முழுவதும் ஏற்படவில்லை; சிறிதளவே உண்டாகியிருக்கிறது. இந்த இடைநிலைப் பொருள் உண்டாவதற்கு அல்க்கைல் ஹாலைடைத் தாக்குகின்ற கருகவர் அயனி அல்லது மூலக்கூறு, அல்க்கைல் ஹாலைடிலிருந்து விடுபடுகிற தொகுதி இணைந்திருப்பதற்கு எதிர்ப்பக்கத்தில் அணுகுகிறது. அனவே இப்போது ஏற்படும் அரைகுறைப் பிணைப்பு ஒரே நேர்க்கோட்டில் அமையவேண்டியிருக்கிறது. ஹைட்ராக்சைடு அயனியும், மீதைல் புரோமைடும் வினைப்படும்பொழுது, ஹாலைடு மூலக்கூறின் பின்புறத் தில் ஹைட்ராக்சி அயனி அணுகுவதைக் கீழே குறிப்பிடுகிறோம்.



(இடைநிலை)

படம் 1.

இந்த இடைநிலையின்போது கரியணுவும், மீதைல் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே தளத்திற்குச் செல்கின்றன. கடைசியில் உண்டாகும் வினைபொருளில் கரி அணுவானது, இந்த மூன்று ஹைட்

ரஜன் அணுக்கள் வினை நடைபெறுவதற்கு முன்பு எந்தத் தளத்தில் இருந்தனவோ அதற்கு எதிர்ப்புறத்தில் இப்போது அமைகின்றன. இவ்வழியில் நீராற்பகுப்பு நடைபெறும் வினை வேகம் அல்க்கைல் ஹாலைடின் செறிவுக்கும் நீராற் பகுப்பை ஏற்படுத்தும் வினைப் பொருளின் செறிவுக்கும் நேர்விகிதத்தில் அமைந்திருக்கிறது. காரக் கரைசலில் நடைபெறும்பொழுது வினை வேகம் (v)

$$v \propto [RX]\,[OH^-]$$

என்ற சமன்பாட்டிற்குப் பொருந்தி இருக்கிறது. எனவேதான் இதை இரு மூலக்கூறு வினை என்பதைக் குறிக்க இங்கோல்டு (Ingold) SN_2 என்ற குறியீட்டைப் பயன்படுத்தினர்.

நடுநிலைக் கரைசலிலோ, அமிலக் கரைசலிலோ நீராற்பகுப்பு நடைபெறும்பொழுது வினைபுரிகின்ற கருகவர் பொருள் தண்ணீர் மூலக் கூறுகளேயன்றி ஹைட்ராக்சில் அயனிகளல்ல. இதன் வினைவழி வருமாறு :

$$\underset{\displaystyle H}{\overset{}{H-\ddot{O}\!:}} + R-\ddot{X}\!: \rightleftharpoons \underset{\displaystyle H}{H-\overset{\sim\frac{1}{2}\oplus}{O}}\ldots\ldots R\ldots\ldots \overset{\sim\frac{1}{2}\ominus}{X}$$

$$\rightleftharpoons \underset{\displaystyle H}{H-\overset{\oplus}{\ddot{O}}}-R + :\overset{\ominus}{\ddot{X}}:$$

$$R-\overset{\oplus}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{O}}}-H + :\underset{\displaystyle H}{\ddot{O}}-H \xrightleftharpoons{\text{விரைவு}} R-\underset{\displaystyle H}{\ddot{O}}: + H-\overset{\oplus}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{O}}}-H$$

2. **அல்க்கேன்கள் உண்டாதல் :** அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைப் பிறவிநிலை ஹைட்ரஜன் மூலம் (nascent hydrogen) ஆக்ஸிஜன் குறைப்புச் செய்தால் அல்க்கேன்கள் உண்டாகின்றன.

$$CH_3{\cdot}CH_2-I+2H \rightarrow CH_3{\cdot}CH_3+HI$$

3. **சயனைடுகள் உண்டாதல் :** அல்க்கைல் ஹாலைடையும் பொட்டாசியம் சயனைடையும், ஆல்கஹால் கரைசலில் சூடுபடுத்தும் பொழுது சயனைடுகள் உண்டாகின்றன.

$$CH_3{\cdot}CH_2-I+KCN \longrightarrow \underset{\text{ஈத்தைல் சயனைடு}}{CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CN}+KI$$

$$C_3H_7-Cl+KCN \longrightarrow \underset{\text{புரோப்பைல் சயனைடு}}{C_3H_7-CN}+KCl$$

வினைவழி

$$:N{\equiv}C:^{\ominus} + R-\ddot{\underset{..}{X}}: \longrightarrow :N{\equiv}C-R + :\ddot{\underset{..}{X}}:^{\ominus}$$

சயனேடு
நேர் அயனி

4. ஐசோ சயனேடுகள் உண்டாதல்: ஆல்கஹாலில் கரைந்த வெள்ளி சயனேடுடன் சூடுபடுத்தும்பொழுது அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் ஐசோ சயனேடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}I + AgCN \rightarrow CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}NC + AgI$$

ஈதைல் ஐசோ
சயனேடு

5. மெர்க்காப்டன்கள் உண்டாதல்: அல்க்கைல் ஹாலைடை ஆல்கஹாலில் கரைத்த சோடியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுடன் NaSH (அல்லது KSH) வினைப்படுத்தும்பொழுது மெர்க்காப்டன்கள் (mercaptans) உண்டாகின்றன.

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}I + NaSH \longrightarrow CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}SH + NaI$$

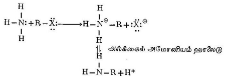
$$R-\ddot{\underset{..}{X}}: + :\ddot{S}H^{\ominus} \longrightarrow R-S-H + :\ddot{\underset{..}{X}}:^{\ominus}$$

6. அமீன்கள் உண்டாதல்: மிகுந்த அழுத்தத்தில் அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை ஆல்கஹாலில் கலந்த அமோனியாவுடன் வினைபுரிய வைத்தால் அமீன்கள் கிடைக்கின்றன.

$$C_2H_5{\cdot}I + NH_3 \longrightarrow C_2H_5-NH_2 + HI$$

ஈதைல் அமீன்

வினைவழி



7. நைட்ரோ சேர்மங்கள் உண்டாதல்: வெள்ளி நைட்ரைட்டு, அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை நைட்ரோ சேர்மங்களாக மாற்றுகிறது.

$$C_2H_5I + AgNO_2 \longrightarrow C_2H_5{\cdot}NO_2 + AgI$$

நைட்ரோ
ஈதேன்

வினைவழி

$$R-\ddot{\underset{..}{X}}: + Ag^{+} \rightleftharpoons R-\ddot{\underset{..}{X}}^{\oplus}-Ag \rightleftharpoons R^{+} + :\ddot{\underset{..}{X}}:Ag$$

$$R^{+} + :\underset{\underset{O:}{\|}}{N}-\ddot{\underset{..}{O}}-Ag \rightleftharpoons R-\overset{\oplus}{\underset{\underset{O:}{\|}}{N}}-\ddot{\underset{..}{O}}-Ag \rightleftharpoons R-\overset{\oplus}{\underset{\underset{O:}{\|}}{N}}-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus} + Ag^{\oplus}$$

8. **ஈதர்கள் உண்டாதல்:** சோடியம் ஈத்தாக்சைடுடன் வினை புரியும்பொழுது, ஈதைல் அயொடைடு ஈதர்களைக் கொடுக்கிறது.

$$C_2H_5-ONa + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5 + NaI$$

$$R'-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus} + R-\ddot{\underset{..}{X}}: \rightarrow R'O-R + :\ddot{\underset{..}{X}}:^{\ominus}$$

அல்க்காக்சைடு
நேர் அயனி

9. **அல்க்கைன்கள் உண்டாதல்:** சோடியம் அல்க்கைனுடன் (சோடியம் அசெட்டிலைடு) அல்க்கைல் ஹாலைடு வினைப்பட்டு அல்க்கைல் பதிலிட்ட அல்க்கைன்கள் உண்டாகும்.

$$R-C\equiv\overset{\ominus}{C}: + Na^{\oplus} + R'X \rightarrow R-C\equiv C-R' + Na^{+} + :\ddot{\underset{..}{X}}:^{\ominus}$$

அல்க்கைல்
நேர் அயனி

10. **அல்க்கீன்கள் உண்டாதல்:** ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் ஹாலைடுகளைச் சூடுபடுத்தும் பொழுது அல்க்கீன்கள் உண்டாகின்றன.

$$C_2H_5\cdot Br \xrightarrow[-HBr]{Alc\cdot KOH} CH_2=CH_2$$

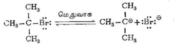
$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2-Br \xrightarrow[-HBr]{Alc.KOH} CH_3\cdot CH=CH_2$$

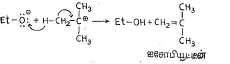
இஃது ஒரு கழிவு வினையாகும்.

கழிவுவினை (Elimination reaction): ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது சோடியம் ஈதாக்சைடு ஓர் அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் வினைப்படும்பொழுது ஹாலோஜென் அணுவும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் நீக்கப்படுகின்றன. இத்தகைய வினைக்குக் கழிவு வினை (elimination reaction) எனப்பெயர். பதிலீட்டு வினையைப்போல இதிலும் ஒற்றை மூலக்கூறு, இரு

மூலக்கூறு வினைவழிகள் உள்ளன. இவற்றை E_1, E_2 என்று குறிப்பிடுகிறார்கள்.

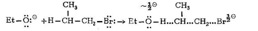
ஒற்றை மூலக்கூறு களைதல் வினை (Unimolecular elimination, E_1): மூவிணைய பியூட்டைல் புரோமைடு ஆல்கஹாலில் கரைந்த ஈதாக்சைடுடன் வினைபுரிவது வருமாறு:



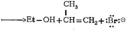


இங்கு முதல் கட்டவினை SN_1 வினையில் நடைபெறுவதே. ஆனால் இரண்டாவது கட்டவினையில் முதல் கட்டத்தில் உண்டான கார்போனியம் எதிர் அயனியுடன் ஈதாக்சைடு நேர் அயனி வினைப்படுவது SN^1 வினையில் கார்போனியம் எதிர் அயனியுடன் ஹைட்ராக்சைடு $OH^{\ominus}$ நேர் அயனி வினைப்படுவதினின்றும் வேறுபட்டிருக்கிறது.

இரு மூலக்கூறு வழி களைதல் வினை (Bimolecular Elimination, E_2): *n*-புரோப்பைல் புரோமைடும் ஆல்கஹாலில் கரைந்த ஈதாக்சைடும் வினைப்படுவது கீழ்க்கண்டவாறு நடைபெறுகிறது.

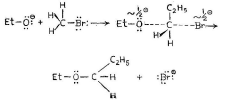


இடைநிலைப் பொருள்



இவ் வினையில் புரோமைடு அயனி பிரிவதும் (பிணைப்பு பிளப்பதும்) கரியணுவிலிருந்து புரோட்டான் ஆக்சிஜன் அணுவுக்கு மாறுவதும், கரியணுக்களுக் கிடையில் π பிணைப்பு ஏற்படுவதும் ஒரே சமயத்தில் நடைபெறுவன. வினைப்படும் பொருள்கள் இது நடைபெறுதற்குரிய இடைநிலைப்

பொருளாக உண்டாகவேண்டும். இந்த வினையை இதற்கு நேரான பதிலீட்டு வினையான SN^2 வினையுடன் ஒப்பிடவேண்டும்.



இங்கு இரண்டு வினைகளும் E_2, SN_2 நடைபெறுகின்றன. கழிவு வினை 9% விளைச்சல் புரோப்பீனையும், பதிலீட்டு வினை 91% விளைச்சல் ஈதைல் n-புரோப்பைல் ஈதரையும் உண்டாக்குகின்றன. கழிவுவினை நடைபெறவேண்டுமெனில் ஆல்கஹாலில் கரைத்த KOH அல்லது NaOEt கொண்டு வினை நடத்தவேண்டும். பதிலீட்டு வினை நடைபெற வேண்டுமெனில் தண்ணீரில் கரைந்த காரங்களின் மூலமோ அல்லது சில உலோக ஆக்சைடுகளைத் தண்ணீரில் கிடையாக இட்டு அவற்றின் மூலமோ இவ்வினையை நடத்தவேண்டும்.

11. எஸ்ட்டர்கள் உண்டாதல்: ஈதைல் அயோடைடுடன் வெள்ளி அசெட்டேட்டை ஆல்கஹால் கரைசலில் சூடுபடுத்தினால் ஈதைல் அசெட்டேட்டு என்ற எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5{\cdot}I + CH_3{\cdot}COOAg \rightarrow CH_3{\cdot}COOC_2H_5 + AgI$$

12. கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் உண்டாதல்: அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை மக்னீசியம் உலோகப் பொடியுடன் உலர்ந்த ஈதர் கரைசலில் வினைப்படச்செய்யும்பொழுது கிரிக்னூர்டு வினைப்பொருள் **(grignard reagent)** எனப்படும் அல்க்கைல் மக்னீசியம் ஹாலைடுகள் உண்டாகின்றன.

$$C_2H_5{\cdot}I + Mg \xrightarrow{\text{ether}} C_2H_5 - Mg - I$$

மற்ற உலோகங்களுடன் வினை

சோடியத்துடன்: ஃபுளோரைடு தவிர மற்ற அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை ஒரு வினைபுரியாக் கரைப்பானில் சோடியத்துடன் வினைப் படுத்தும்பொழுது

$$2RX + 2Na \longrightarrow R - R + 2NaX$$

என்னும் வகையான வினை நடைபெறுகிறது. இவ் வினையை வர்ட்ஸ் (Wurtz) வெளியிட்டார்.

சோடியம் ஆவியையும், மீதைல் (அல்லது ஈதைல்) அயோடைடு ஆவியையும் அழுத்தம் குறைந்த நிலையில் கலக்கும்பொழுது மீதைல் இயங்கு உறுப்புகள் உண்டாகும். இவை வினைப்பட்டு மேற்கண்ட வர்ட்ஸ் வினையைக் கொடுக்கும். எனினும் கரைசலில் கூட இயங்கு உறுப்புகள் உண்டாகும். இந்த வினை நடைபெறுவது வருமாறு :

$$CH_3{\cdot}CH_2-\ddot{\underset{..}{I}}: + \underset{\text{சோடிய அணு}}{Na\cdot} \longrightarrow \underset{\text{ஈதைல் உறுப்பு}}{CH_3{\cdot}\dot{C}H_2} + :\ddot{\underset{..}{I}}:^{\ominus} + Na^{\oplus}$$

$$2{\cdot}CH_3{\cdot}CH_2{\cdot} \longrightarrow \underset{n\ \text{பியூட்டேன்}}{CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3}$$

இன்னொரு வினைவழியும் உண்டு ; அது வருமாறு :

$$CH_3{\cdot}CH_2-\ddot{\underset{..}{I}}: + Na\cdot \longrightarrow CH_3{\cdot}CH_2{\cdot} + I^{\ominus} + Na^{\oplus}$$

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot} + Na\cdot \longrightarrow \underset{\text{சோடியம் ஈதைடு}}{CH_3{\cdot}\ddot{C}H_2^{\ominus} + Na^{\oplus}}$$

$$CH_3{\cdot}\ddot{C}H_2^{\ominus} + \overset{CH_3}{\overset{|}{C}H_2}-I \longrightarrow CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2 + I^{\ominus}$$

துத்தநாகத்துடன் : அல்க்கைல் புரோமைடு அல்லது அயோடைடுகளைத் துத்தநாகத்துடனோ அல்லது துத்தநாகத் தாமிரக் கலவையுடனோ உலர்ந்த பென்சீனில் இட்டுச் சிறிது ஈதைல் அசெட்டேட்டும் கலந்து சூடாக்கும்பொழுது துத்தநாக அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் உண்டாகின்றன.

$$Zn + R-X \longrightarrow R-Zn-X$$

இவை மேலும் சூடுபடுத்தும்பொழுது பகுத்தியைந்து (disproportionate) துத்தநாக ஈர் அல்க்கைல்களைக் கொடுக்கிறது.

$$2R-ZnX \rightleftharpoons ZnR_2 + ZnX_2$$

ஈயத்துடன் : ஈய சோடியக் கலவையுடன் (Pb-Na alloy) ஈதைல் குளோரைடை மிகுந்த அழுத்தத்தில் வினைபுரியச் செய்யும்பொழுது நால் ஈதைல் ஈயம் (lead tetraethyl) உண்டாகிறது.

$$C_2H_5.Cl \xrightarrow{Pb/Na} (C_2H_5)_4\ Pb$$

மீதைல் குளோரைடு (Methyl Chloride): மீதைல் குளோரைடு மிகுந்த அளவில் கீழ்க்காணும் முறைகளில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

(i) மீதைல் ஆல்கஹாலும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் நீரற்ற துத்தநாகக் குளோரைடு உடனிருக்க வினைபுரிந்து மீதைல் குளோரைடைத் தருகின்றன.

$$CH_3 \cdot OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3 \cdot Cl + H_2O$$

(ii) மும்மீதைல் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் அழுத்தத்தில் வினைபுரிந்து மீதைல் குளோரைடை உண்டாக்குகின்றது.

$$(CH_3)_3 N \cdot HCl + 3HCl \rightarrow 3CH_3 \cdot Cl + NH_4Cl$$

இயல்புகள்: இது நிறமற்ற, சுமாராக நீரில் கரையக்கூடிய வாயு; ஆல்கஹாலில் எளிதில் கரையும்.

அனிலீன் சாயங்கள் தயாரிக்கவும், தீயணைப்புக் கருவிகளிலும் இது பயன்படுத்தப்படுகின்றது.

மீதைல் அயொடைடு: $CH_3 \cdot I$.

சிவப்பு பாஸ்வரமும் அயொடினும் மீதைல் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து மீதைல் அயொடைடைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3 \cdot OH \xrightarrow{P/I_2} CH_3 \cdot I$$

ஈதைல் குளோரைடு: C_2H_5Cl.

ஈதைல் ஆல்கஹாலும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும், நீரற்ற துத்தநாகக் குளோரைடின் முன்னிலையில் வினைபுரிந்து ஈதைல் குளோரைடைக் கொடுக்கின்றன.

$$HCl + C_2H_5OH \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5 - Cl + H_2O$$

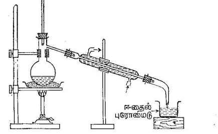
ஈதைல் புரோமைடு: $C_2H_5 - Br$.

தயாரித்தல்: பொட்டாசியம் புரோமைடையும், அடர் கந்தக அமிலத்தையும் ஈதைல் ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்துச் சூடாக்கினால், ஈதைல் புரோமைடு கிடைக்கிறது. வினை வருமாறு:

$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HBr$$

$$CH_3 - CH_2 - OH + HBr \rightarrow CH_3 - CH_2 - Br + H_2O$$

25 கிராம் ஈதைல் ஆல்கஹாலும் 60 கிராம் கந்தக அமிலமும் குடுவையில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகின்றன. பின்னர் 30 கிராம் பொட்டாசியம் புரோமைடு பொடியைச் சேர்த்துச் சூடாக்கினுல், ஈதைல் புரோமைடு ஆவி பிரிந்து கொள்கலத்தில் எண்ணெய் போன்ற திரவமாகப் பிரிகிறது. இந்தத் திரவத்தை நீரால் சுத்தம் செய்து, பின்னர்ச் சோடியம் கார்பனேட்டினுல் கழுவவேண்டும். பின்னர் இதைக் கால்சியம் குளோரைடினுல் நீரை அகற்றினுல், ஈதைல் புரோமைடு திரவம் கிடைக்கும். இதை வாலெவடித்துத் தூய்மைப்படுத்த வேண்டும்.



படம் 2.

தன்மைகள் : இது நிறமற்ற சுவையான மணமுடைய கனமான திரவம். அல்க்கைல் ஹாலேடுகளின் வினைகள் அனைத்தும் இதற்குப் பொருந்தும்.

ஈதைல் அயொடைடு (Ethyl iodide) **:** ஈதைல் அயோடைடு கீழ்க்காணும் முறையில் தயாரிக்கப்படுகிறது. சிவப்பு ஃபாஸ்வரமும், அயோடினும், ஈதைல் ஆல்கஹாலுடன் வினை புரிந்து ஈதைல் அயோடைடைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3.CH_2.OH \xrightarrow{P \& I_2} CH_3.CH_2.I$$

அயோடின் தூளும் (25 கிராம்) ஈதைல் அல்கஹாலும் (16 ml) மெதுவாகச் சேர்க்கப்படுகின்றன. இதனுடன் சிவப்பு ஃபாஸ்வரத்தைச் சேர்த்து, குடுவை சூடாகாமல் இருக்கத் தண்ணீரில் குளிர வைக்க

வேண்டும். பின்னர் இக் கலவையை 2 மணி நேரம் கொதிக்கவைத்துப் பின்னர் இதைக் கொதிகலம் ஒன்றிற்கு மாற்றவேண்டும். இதைக் கொதிக்கவைத்துக் காய்ச்சி வடித்தால், ஈதைல் அயோடைடு பிரிந்து வரும். இதை நீராலும், சோடியம் கார்பனேட்டாலும் கழுவி, கால்சியம் குளோரைடால் நீரை அகற்றவேண்டும். பின்பு இதை வாலைவடித்துப் பிரிக்க வேண்டும்.

பல்ஹாலோஜென் சேர்மங்கள்
(Polyhalogen Compounds)

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஹாலோஜென் அணுக்கள் ஒரு மூலக்கூறில் அமைந்திருக்குமாயின் அச் சேர்மம் பல்ஹாலோஜென் சேர்மம் எனப் படும். இரு ஹாலோஜென் அணுக்கள் இருந்தால் இரு ஹாலோஜென் சேர்மம் என்றும், மூன்று அணுக்கள் இருந்தால் அது மும்ஹாலோஜென் சேர்மம் என்றும் அழைக்கப்படும்.

இரு ஹாலோஜென் சேர்மங்கள் (Dihalogen Compounds) : இவை, ஹாலோஜென் அணுக்கள் அமைந்திருக்கும் இடத்தைப் பொறுத்து இரண்டு வகையாகப் பிரிக்கப்படும்.

(i) ஜெம்-இரு ஹாலைடுகள் (Gem-dihalides)

(ii) அண்டை-இரு ஹாலைடுகள் (Vic-dihalides ; Vic = Vicinal or near)

(i) ஜெம் இரு ஹாலைடுகள் : இரண்டு ஹாலோஜென் அணுக்கள் ஒரே கரி அணுவில் அமைந்திருக்குமாயின் அச் சேர்மம் ஜெம் இரு ஹாலைடு என்றழைக்கப்படும். எடுத்துக்காட்டாக $CH_3.CHCl_2$-ல், இரு குளோரின் அணுக்கள் ஒரே கரி அணுவில் அமைந்துள்ளன ; இது எதிலிடீன் குளோரைடு (**ethylidene chloride**) எனப்படும். இவ் வகையில் அடங்கிய முக்கிய சேர்மங்களைக் காண்போம்.

மெத்திலீன் குளோரைடு (Methylene Chloride) $CHCl_2$:

(a) மீதேனை ஹாலோஜென் (குளோரின்) ஏற்றமுறச் செய்தால் முதலில் மீதைல் குளோரைடும், பின்னர் மெத்திலீன் குளோரைடும் கிடைக்கின்றன. இவ் வினையில் குளோரினின் அளவு கட்டுப்படுத்தப்பட வேண்டும்.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{சூரிய ஒளி}} CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

$$+ HCl \qquad \text{மெத்திலீன் குளோரைடு}$$

(b) குளோரோஃபார்மை, துத்தநாகம்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் மூலம் ஆக்சிஜன் குறைப்புச் செய்தால் மெத்திலீன் குளோரைடு உண்டாகிறது.

$$CHCl_3 + 2H \xrightarrow{Zn/HCl} CH_2Cl_2 + HCl$$

இயல்புகள் : இது நிறமற்ற திரவம்; கொதிநிலை 40°C. இது குளிரூட்டியாகப் பயன்படுகிறது.

எத்திலிடீன் குளோரைடு, $CH_3.CHCl_2$ **:** இது 1:1 இரு குளோரோ ஈதேன் என்றும் அழைக்கப்படும். இச் சேர்மத்தை, அசெட்டிலீன் வாயுவிலிருந்து கீழ்க்காணும் வினைப்படி பெறலாம்.

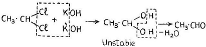
$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl \rightarrow CH_3.CHCl_2$$

இயல்புகள் : இது 57°C கொதிநிலையுடைய, நிறமற்ற திரவம்.

ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினை புரியும்பொழுது அசெட்டிலீன் உண்டாகிறது.

$$CH_3 \cdot CHCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{Alc \cdot KOH} CH \equiv CH$$

நீரில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபுரியும் பொழுது அசெட்டால்டிஹைடு உண்டாகிறது.



(ii) அண்டை இரு ஹாலைடுகள் : இவ்வகையில் ஹாலோஜென் அணுக்கள் அடுத்தடுத்துள்ள இரண்டு கரி அணுக்களில் அமைந்திருக்கும். சில முக்கிய அண்டை இருஹாலைடுகளைக் காண்போம்.

எத்திலீன் குளோரைடு, $CH_2Cl.CH_2Cl$ **:** எத்திலீனுடன் குளோரின் சேர்ப்பு வினை நிகழும்பொழுது எத்திலீன் குளோரைடு உண்டாகிறது.

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}$$

இயல்புகள் : இச் சேர்மமும், எத்திலிடீன் குளோரைடும் மூலக் கூறு'வாய்பாடு மாற்றுகளாகும் (isomers). எத்திலிடீன் குளோரைடைப்

போலவே ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபுரிந்து அசெட்டிலீனைக் கொடுக்கிறது.

$$\begin{matrix} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-Cl \end{matrix} \xrightarrow[-2HCl]{Alc.KOH} \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix}$$

ஆனால், நீரில் கரைந்த பொட்டாசுக்காரத்துடன் வினை வேறுபட்டுள்ளது. எத்திலீன் கிளைக்கால் உறுபொருளாக அமைகிறது.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\begin{vmatrix} Cl & & K \\ & + & \\ Cl & & K \end{vmatrix}\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} \text{ எத்திலீன் கிளைக்கால்.}$$

மும்ஹாலோஜென் சேர்மங்கள் (Trihalogen Compounds): இவ்வகையான சேர்மங்களில் ஹாலோஃபார்ம்கள் முக்கியமானவை. ஹாலோஃபார்ம் என்பது மீதேனின் மூன்று ஹைட்ரஜன்களை மூன்று ஹாலோஜன் அணுக்களால் பதிலிட்டுக் கிடைக்கும் உறுபொருளாகும். $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHI_3 ஆகியவை பொதுவாக ஹாலோஃபார்ம்கள் எனப்படும். CHX_3 ($X = Cl$, Br or I).

குளோரோஃபார்ம் (Chloroform) $CHCl_3$

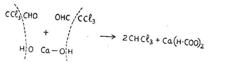
தயாரிப்பு : ஈதைல் ஆல்கஹால் அல்லது அசெட்டோனுடன் சலவைச் சுண்ணாம்பும் நீரும் கலந்த கலவையைக் கொதிக்க வைத்தால் குளோரோஃபார்ம் கிடைக்கும். இவ்வினை மூன்று படிகளாக அமைந்துள்ளது.

ஆல்கஹாலுடன் வினை

(a) $CH_3-CH_2-OH + Cl_2 \rightarrow CH_3{\cdot}CHO + 2HCl$

(b) $CH_3{\cdot}CHO + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3{\cdot}CHO + 3HCl$
குளோரல்

(c)



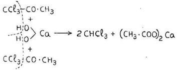
இவ்வினையில் முதல்படி ஆல்கஹால் அசெட்டால்டிஹைடாக மாற்றப்படுவதாகும்; இரண்டாவது படி அசெட்டால்டிஹைடு குளோரின் ஏற்றம் அடைந்து குளோரல் ஆவது. மூன்றும் படியில் இரு

குளோரால் மூலக்கூறுகளும் ஒரு $Ca(OH)_2$ மூலக்கூறும் வினைபுரிந்து குளோரோஃபார்ம் உண்டாவதாகும். மேற்கண்ட வினையில் குளோரின் $Ca(OH)_2$ ஆகியவை சலவைச் சுண்ணும்பிலிருந்து கிடைக்கின்றன.

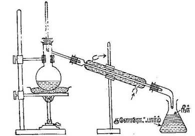
அசெட்டோனுடன் வினை : இவ்வினையில் இரண்டு படிகள் உள்ளன.

(a) $CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3-CO{\cdot}CH_3 + 3HCl$

(b)



ஆய்வுக்கூடத்தில் தயாரித்தல் : 50 கிராம் சலவைச் சுண்ணும்புடன் நீரைச் சேர்த்துப் பசையாக்கவேண்டும். இதை ஒரு குடுவையில் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இக் குடுவை பக்கவாட்டில் லீபிக் குளிர்வியுடன் (Liebig's condenser) இணைக்கப்பட்டுள்ளது. இக் குடுவை



படம் 3.

யில் 10 கிராம் ஈதைல் ஆல்கஹால் அல்லது அசெட்டோன் சேர்த்துச் சூடாக்கினல் குளோரோஃபார்ம் உண்டாகிறது. பின்பு குளோரோஃபார்ம், நீர் ஆகியவற்றின் ஆவிகள் குளிர்ந்து கொள்கலத்தில் சேர்கின்றன. குளோரோஃபார்ம் நீரிலிருந்து தனியாகப் பிரிந்து நிற்கும்.

இயல்புகள் : இது நறுமணமுடைய நிறமற்ற, கனமான திரவம்; நீரில் மிகச் சிறிதளவும், ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியவற்றில் மிகுதியாகவும் கரையும்.

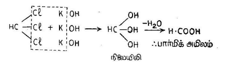
(i) ஆக்சிஜன் ஏற்ற வினை : குளோரோஃபார்மைக் காற்றுப் படும்படி சூரிய ஒளியில் வைத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் ஏற்பட்டுக் கார்பானில் குளோரைடு என்ற நச்சு வாயு உண்டாகிறது.

$$2CHCl_3 + O_2 \longrightarrow 2COCl_2 + 2HCl$$

(ii) ஆக்சிஜன் குறைப்பு வினை : குளோரோஃபார்மைத் துத்த நாக-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையைக்கொண்டு ஆக்சிஜன் குறைப்புச் செய்தால், மெதிலீன் குளோரைடு உண்டாகிறது.

$$CHCl_3 + 2H \xrightarrow{Zn/HCl} CH_2Cl_2 + HCl$$

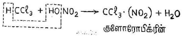
(iii) நீராற் பகுப்பு : ஹாலோஃபார்ம்களும் கார நீராற் பகுப்புக்கு (**alkaline hydrolysis**) உட்படுகின்றன. ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாஷ் காரத்துடன் சூடுபடுத்தும்பொழுது முதலில் ஃபார்மிக் அமிலம் உண்டாகிப் பின்னர் பொட்டாசியம் ஃபார்மேட்டு என்ற உப்பு உண்டாகிறது.



$$H{\cdot}COOH + KOH \longrightarrow H{\cdot}COOK + H_2O$$

பொட்டாசியம்
ஃபார்மேட்டு

(iv) நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் : குளோரோஃபார்ம் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சேர்க்கப்படும்பொழுது குளோரோபிக்ரின் (**chloro picrin**) உண்டாகிறது.



(v) **கார்பைல் அமீன் வினை** (Carbylamine reaction) : குளோரோஃபார்மை அனிலீனுடன் அல்லது ஏதாவது ஓரிணைய அமீனுடனும், ஆல்கஹாலில் கரைத்த பொட்டாஷுடனும் சூடுபடுத்தினால், ஃபினைல் ஐசோ சயனைடு (கார்பைல் அமீன்) உண்டாகிறது. இச் சேர்மம் வெறுப்பூட்டும் ஒரு வகையான நாற்றம் கொண்டுள்ளமையால் இஃது உண்டாவதை எளிதில் கண்டுகொள்ளலாம்.

$$C_6H_5-NH_2-3KOH+CHCl_3 \rightarrow C_6H_5NC \quad +3KCl+3H_2O$$

அனிலீன் ஃபினைல் ஐசோ சயனைடு

இவ்வினை ஓரிணைய அமீன்களையும், குளோரோஃபார்மையும் கண்டறியும் வினையாக அமைந்துள்ளது.

பயன்கள் : இது தலைசிறந்த மயக்க மருந்து (Anesthetic) ஆகையால் இதைக் காற்றுப் படாமல் வைக்கவேண்டும். ஏனெனில், காற்றுப்பட்டால் நச்சுத் தன்மையுடைய கார்பானில் குளோரைடு உண்டாகும். இது ரப்பர், கொழுப்பு போன்றவைகளுக்குக் கரைப்பானாகவும் பயன்படுகின்றது.

புரோமோஃபார்ம் (Bromoform) $CHBr_3$: குளோரோஃபார்ம் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தும் முறையையே இதற்கும் பயன்படுத்தலாம். தொழில் துறையில் இஃது அசெட்டோன் அல்லது ஈதைல் ஆல்கஹாலை (நீரில் கரைக்கப்பட்டது) மின்முறை பகுப்பதின்மூலம் பெறப்படுகிறது.

புரோமோஃபார்ம் இயல்புகளிலும், மணத்திலும் குளோரோஃபார்மை ஒத்துள்ளது.

அயொடோஃபார்ம் (Iodoform) CHI_3

ஹாலோபார்ம் வினை (Haloform reaction) : ஈதைல் ஆல்கஹாலை ஒரு ஹாலோஜனுடனும் விளாவிய காரத்துடனும் சூடுபடுத்தினால் ஹாலோஃபார்ம் உண்டாகிறது. எனவே, இவ்வினைக்கு ஹாலோஃபார்ம் வினை என்று பெயர்.

$$4X_2+6NaOH+CH_3\cdot CH_2OH \rightarrow CHX_3+HCOONa+5NaX+5H_2O$$
$$(X=Cl,\ Br\ or\ I)$$

CH_3-CO-தொகுதியைக் கொண்டுள்ள எல்லாச் சேர்மங்களும் ($CH_3\cdot CHO$, $CH_3\cdot CO\cdot CH_3$ முதலியன) ஈதைல் ஆல்கஹால்,

$R-CHOH-CH_3$ வகையான ஆல்கஹால்கள் ஆகியவையும் ஹாலோ ஃபார்ம் வினைக்கு உட்படுகின்றன.

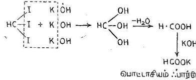
இனி அயொடோஃபார்ம் தயாரிப்பதைக் காண்போம். ஹாலோ ஃபார்ம் வினையில் அயோடினைப் பயன்படுத்தினால் அயொடோஃபார்ம் உண்டாகிறது.

$$4I_2+6NaOH+CH_3{\cdot}CH_2OH \rightarrow CHI_3+H{\cdot}COONa+5NaI+5H_2O$$

பரிசோதனைச் சாலையில் தயாரித்தல் : 10 கிராம் சோடியம் கார்பனேட்டை 50 cc நீரில் கரைத்து அதனுடன் 5 கிராம் ஆல்க ஹாலைச் சேர்க்கவேண்டும். பின்னர் 10 கிராம் அயோடினைச் சிறிது சிறிதாகச் சேர்க்கவேண்டும். இக் கலவையை நீர்த்தவலையில் (waterbath) வைத்துச் சூடாக்கினால் அயொடோஃபார்ம் மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாகப் பிரிகிறது. இதை வடித்துப் பிரித்துப் பின்னர் நீரால் கழுவவேண்டும். இதை அல்கஹாலில் படிகமாக்கினால் சுத்தமான படிகங்கள் கிடைக்கும்.

இயல்புகள் : இது மஞ்சள் நிறப் படிக வடிவமானது. உருகுநிலை 119°C. இஃது ஒரு தனி மணம் கொண்டது; நீரில் கரையாது; ஆனால், ஆல்கஹால், ஈதர் இவைகளில் கரையக்கூடியது.

வேதி இயல்புகளில் இது குளோரோஃபார்மை ஒத்துள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக நீராற்பகுப்பு வினையைக் காணலாம்.



வெள்ளிப்பொடியுடன் சூடுபடுத்தும்பொழுது அசெட்டிலீன் வாயு உண்டாகிறது.

$$2CHI_3+6Ag \rightarrow CH{\equiv}CH+6AgI$$

பயன்கள் : இது மருத்துவத்தில், அறுவைச் சிகிச்சையில் நச்சுக் கொல்லியாகப் பயன்படுகிறது.

நால் ஹாலோஜென் சேர்மங்கள்
(Tetra halogen Compounds)

இவ்வகைக்குட்பட்ட முக்கியச் சேர்மங்கள் கரி நாற்குளோரைடு (carbon tetrachloride), அசெட்டிலீன் குளோரைடு ஆகியவையா கும்.

கரி நாற்குளோரைடு (CCl_4) : இச் சேர்மம் கீழ்க்காணும் வழி களில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

(i) குளோரினைக் கரி இரு சல்ஃபேட்டுடன் அலுமினியம் குளோரை டின் முன்னிலையில் வினைபுரிய வைத்தால் கரி நாற்குளோரைடு உண்டா கிறது.

$$CS_2+3Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_4+S_2Cl_2$$

கந்தக ஒரு குளோரைடு

S_2Cl_2 என்ற சேர்மமும் உடன் உண்டாகிறது.

(ii) குளோரினுற் பகுப்பு முறை (Chlorinolysis): இம் முறையில் கரி-கரி இணைப்பை முறித்துக் குளோரின் சேர்மங்கள் உண்டாக்கப்படுகின்றன. உதாரணமாகப் புரோப்பேனைக் குளோரி னுடன் வினைபுரிய வைத்தால் கரி நாற்குளோரைடு உண்டாகிறது.

$$C_3H_8 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4+C_2Cl_6+8HCl$$

இயல்புகள் : இது நிறமற்ற கனமான திரவம். கொதிநிலை 76.8°C. நீரில் கரையாது ; ஆனுல், கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும்.

(i) ஆல்கஹாலில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் கரி நாற்குளோரைடு வினைபுரிந்து பொட்டாசியம் குளோரைடையும், கார்பனேட்டையும் கொடுக்கிறது.

$$CCl_4+6KOH \longrightarrow K_2CO_3+4KCl+3H_2O$$

(ii) கரி நாற்குளோரைடு 500°C வரையில் சிதைவுக்கு உட்படுவ தில்லை. அதற்குமேல் வெப்பநிலையில் நீராவியுடன் வினைபுரிந்து கார்பானில் குளோரைடைச் சிறிதளவு கொடுக்கிறது.

$$CCl_4+H_2O \rightarrow COCl_2+2HCl$$

(iii) கரி நாற்குளோரைடு ஈரமான இரும்புத் தூள்களால் குளோரோஃபார்மாக மாற்றப்படுகிறது. இஃது ஓர் ஆக்சிஜன் குறைப்பு வினையாகும்.

$$CCl_4 \xrightarrow{[H]} CHCl_3$$

பயன்கள்: தீயணைக்கும் கருவிகளில் இது பயன்படுகிறது. கரைப்பானாகவும் பயன்படுகிறது.

அசெட்டிலீன் குளோரைடு (அ) நாற்குளோரோ ஈதேன்: (Acetylene Chloride; $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ Tetrachloroethane)

தயாரித்தல்: குளோரினும் அசெட்டிலீனும் சேர்ந்த கலவையைக் கீசல்கரும் (Kiesulghur) இரும்புத்தூளும் அடைக்கப்பட்டுள்ள அறைகளுக்குள் (chambers) செலுத்தினால் அசெட்டிலீன் குளோரைடு உண்டாகிறது.

$$CH \equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2 \cdot CHCl_2$$

இயல்புகள்: இது நிறமற்ற, குளோரோஃபார்மை ஒத்த மணமுடைய திரவம்.

வெப்பநிலையில் உள்ள பேரியம் குளோரைடின்மேல் அசெட்டிலீன் குளோரைடைச் செலுத்தினால், ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறு நீக்கப்படுகிறது.

$$CHCl_2 \cdot CHCl_2 \xrightarrow{BaCl_2} CHCl = CCl_2 + HCl$$

இவ் வினையில் $BaCl$ ஒரு வினை ஊக்கியாகச் செயல்படுகிறது.

அடைபடாத ஹாலோஜென் சேர்மங்கள் (Unsaturated halogen Compounds)

ஹாலோஜென் அணுக்களுடன் அடைபடாத தொகுதிகளையும் பெற்றுள்ள சேர்மங்கள் அடைபடா ஹாலோஜென் சேர்மங்கள் எனப்படும். இவை இரண்டு வகைப்படும்: (i) ஹாலோஜென் அணு அடைபடாத கரி அணுவில் அமைந்திருப்பன (ii) அடைபட்ட கரி அணுவில் அமைந்திருப்பன.

எடுத்துக்காட்டாக $CH_2 = CH \cdot X$-ல் (வினைல் ஹாலைடு) ஹாலோஜென் அணு அடைபடாத கரி அணுவில் உள்ளது; இது முதல் வகை. $CH_2 = CH - CH_2 - X$ (அல்லைல் ஹாலைடு) இரண்டாம் வகை. இவ்விரு வகைக்குட்பட்ட சில முக்கியச் சேர்மங்களை இங்குக் காண்போம்.

(i) வினைல் குளோரைடு (Vinyl Chloride): ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் அசெட்டிலீன் வாயுவை வினைபுரிய வைத்தால், இச் சேர்மம் உண்டாகிறது.

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CH \cdot Cl$$

இது நிறமற்ற வாயு; அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைவிட வினை ஆற்றல் குறைவாகப்பெற்றுள்ளது. இது சேர்க்கை வினைகளுக்கு உட்படுகின்றது.

$$CH_2=CH \cdot Cl + HCl \rightarrow CH_3.CHCl_2.$$

வினைல் புரோமைடு ($CH_2=CH.Br$) : இது கீழ்க்காணும் வினைப்படி தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_2=CH_2+Br_2 \longrightarrow CH_2Br.CH_2Br \xrightarrow[\text{[-HBr]}]{\text{Alc. KOH}} CH_2=CH.Br.$$

இது நிறமற்ற வாயு; இயல்புகளில் வினைல் குளோரைடை நிகர்த்தது.

அல்லைல் அயொடைடு (Allyl iodide) $CH_2=CH.CH_2-I$: கிளிசெராலுடன் வெள்ளை ஃபாஸ்வரத்தையும் அயொடினையும் வினைப்படுத்த, இச் சேர்மம் பெறப்படுகிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \xrightarrow{P/I_2} \underset{\text{அல்லைல் அயொடைடு}}{CH_2=CH-CH_2-I}$$

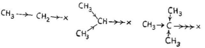
இயல்புகள் : இது வினைல் ஹாலைடுகளைவிட வினையாற்றல் மிக்கது; கொதிநிலை 102°C. இஃது அல்லைல் தொகுதி ஏற்றத்திற்கும் பயன்படுகிறது.

குளோரோப்ரீன் (Chloroprene) $CH_2=CH-CCl=CH_2$: வினைல் அசெட்டிலீன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் வினைபடும் பொழுது குளோரோப்ரீன் உண்டாகிறது.

$$CH_2=CH-C \equiv CH+HCl \longrightarrow CH_2=CH-CCl=CH_2.$$

எலக்ட்ரான் நகர்வேகமும் வினைத்திறமும்
(Electron mobility and reactivity of halogen Componds)

ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய அல்க்கைல் ஹாலைடுகளின் வினை ஆற்றல் : எடுத்துக்காட்டாக ஈதைல் ஹாலைடு, ஐசோ புரோப்பைல் ஹாலைடு, மூவிணைய பியூட்டைல் ஹாலைடு இவைகளைக் காண்போம்.



மீதைல் தொகுதி எலக்ட்ரான் உந்தும் (**electron repelling**) தன்மை உடையது. எனவே, ஈதைல் ஹாலைடில் ஹாலோஜெனின் கரியணுமீது எலக்ட்ரான் அடர்த்தி (**electron density**) அதிகமாக இருக்கும். எனவே, எதிர்மின் அயனிகள் இவ்வணுவை அணுகுவது அரிதாகிறது. அதாவது கருக்கவர் தொகுதிகள் (**nucleophilic groups**) பதிலிடுவது அரிதாகும். எனவே, இடைநிலைப் பொருள் (**transition state**) SN_2 வினை வழிமுறையில் உண்டாவது எளிதாக்கப்படுகிறது.

ஐசோ ப்புரோப்பைல் ஹாலைடில் மேற்கூறிய விளைவுகள் அதிகமாக இருக்கும்; ஏனெனில் இரண்டு மீதைல் தொகுதிகள் அமைந்திருப்பது ஆகும். மூவிணைய பியூட்டைல் ஹாலைடில் இவ் விளைவுகள் இன்னும் மிகுந்து இருக்கும். ஆகவே, கருக்கவர் பதிலீடு (**nucleophilic substitution**) நிகழ்வது கீழ்க்காணும் வரிசையில் அரிதாக இருக்கும்.

$$CH_3 \cdot CH_2 - X < (CH_3)_2 CH \cdot X < (CH_3)_3 \cdot C - X$$

ஆனால் SN_1 வினை வழிமுறையில் முதல்படி அயனி உண்டாவதாக இருப்பதால், ஈதைல் ஹாலைடிலிருந்து மூவிணைய பியூட்டைல் ஹாலைடுக்கு SN_1 வினை வழிமுறை நடப்பது எளிதாகிறது. அதற்கு விளக்கம் வருமாறு: கரி அணுவின் எதிர்மின் சக்தி அதிகரிக்க அதிகரிக்க ஹாலோஜென் அணு எதிர்மின் அயனியாகப் பிரிவது மிக எளிதாகிறது. எனவே, ஈதைல் ஹாலைடைவிட மூவிணைய பியூட்டைல் ஹாலைடில் அயனி பிரிவது மிக எளிது. எனவே, SN_1 வினை வழிமுறை நடப்பது கீழ்க்காணும் வரிசையில் எளிதாகிறது.

$$(CH_3)_3 C \cdot X > (CH_3)_2 \cdot CH \cdot X > CH_3 \cdot CH_2 \cdot X$$

வினைல் ஹாலைடுகளின் வினை ஆற்றல் குறைவும் எலக்ட்ரான் நகர்வேகமும்

வினைல் ஹாலைடுகள், அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைவிட வினை ஆற்றல் குறைந்தவை எனக் கண்டோம். இதற்கு விளக்கமாக எலக்ட்ரான்

நகர்வேகத்தைக் காட்டலாம். வினைல் ஹாலைடில் கீழ்க்காணும் உடனிசைவு வடிவமைப்புகள் உள்ளன.

$$\overset{\frown}{C}H_2 = CH \leftarrow X \longleftrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2 - \overset{\oplus}{C}H \leftarrow X$$

எனவே, வினைல் தொகுதி எலக்ட்ரான் கவரும் தன்மை உடையதாக இருக்கிறது. ஆகையால், ஹாலோஜென் அயனி பிரிவது மிக அரிதாகிறது. அஃதாவது SN_1 வினைவழிமுறை தடுக்கப்படுகிறது.

வினைல் பலபடியாதல் (Vinyl polymerisation): வினைல் ஹாலைடுகளை 500°C வெப்பநிலைக்கு (நிக்கல் வினை ஊக்கியின் முன்னிலையில்) உட்படுத்தினால் வினைல் ஹாலைடுகளின் பல மூலக்கூறுகள் பலபடியாக்கப்படுகின்றன. இதை எலக்ட்ரான் நகர்வேகம்மூலம் கீழ்க்காணும் வகையில் விளக்கலாம்.

$$CH_2 = CH - X + CH_2 = CH - X$$
$$\downarrow$$
$$CH_2 = CH - CH = CH - X + CH_2 = CH - X$$
$$\downarrow$$
$$CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH - X \quad \text{முதலியன.}$$

ஃபுளோரின் சேர்மங்கள் (Fluorine compounds of paraffins): ஹைட்ரோ கார்பன்கள் ஃபுளோரினுடன் வினைபுரியச் செய்தால் வெடிக்குள்ளாகின்றன. கரியை ஃபுளோரினுடன் சூடாக்கினால் வெடித்தலுடன் CF_4 சேர்மமும் சிறிதளவு C_2F_6, C_2F_4, C_3F_8 ஆகிய சேர்மங்களும் உண்டாகின்றன.

தயாரிக்கும் முறைகள்

(i) ஹைட்ரோ கார்பனையும் நைட்ரஜனால் விளாவப்பட்ட (diluted) ஃபுளோரினையும் கலந்து தாமிரக் கம்பிவலை அடைக்கப்பட்ட குழாயில் (உலோகத்தால் ஆனது) 150 – 350° வெப்பநிலையில் செலுத்தினால் பல ஃபுளோரின் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. குறிப்பிட்ட சேர்மத்தைப் பெறுவது மிகக் கடினம். கீழ்க்காணும் சேர்மங்கள் இம்முறையில் தயாரிக்கப்பட்டவை.

CH_3F, CHF_3, CF_4, C_2F_6, C_3F_8 முதலியன.

(ii) அல்க்கீன்கள் ஹைட்ரஜன் ஃபுளோரைடுடன் அழுத்தத்தில் சேர்க்கை வினைப்பட்டு ஃபுளோரோ சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_2 = CH_2 + HF \xrightarrow{\text{Pressure}} C_2H_5.F$$
$$CH_3.C \equiv CH + 2HF \rightarrow CH_3.CF_2.CH_3$$

இயல்புகள் : குறைந்த அணு எண்ணிக்கையுடைய அல்க்கைல் ஃபுளோரைடுகள் வாயுக்களாகும்; இரு ஃபுளோரைடுகள் பொதுவாக நிலையற்றவை.

அல்க்கைல் ஃபுளோரைடுகள் வீரியம் உள்ள அமிலங்களால் நீராற் பகுக்கப்படுகின்றன. காரங்கள் இவற்றுடன் வினைபுரிவதில்லை. எத்திலீன் ஃபுளோரைடு நீராற் பகுப்புக்கு உட்பட்டு எத்திலீன் கிளைக்காலைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2F{\cdot}CH_2F \xrightarrow{H_2O} CH_2.OH.CH_2.OH + HF$$

3. ஈதர்கள்
(Ethers)

ஈதர்களின் பொது வாய்பாடு $C_nH_{2n+2}O$ ஆகும். ஒற்றை ஹைடிரிக் ஆல்கஹால்களுக்கும் (**monohydric alcohol**) இந்த வாய்பாடு பொருந்தும் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. ஈதர்களின் பொது வடி வமைப்பு R–O–R′ ஆகும். ஆகையால், அவைகள் அல்க்கைல் ஆக்சைடுகள் (**alkyl oxides**) அல்லது ஆல்கஹால்களின் நீரிலிகள் எனவும் பெயர்பெறும். ஓர் ஈதரில் உள்ள இரண்டு அல்க்கைல் தொகுதிகளும் ஒன்றேயாயின் அந்த ஈதர் சீர்மைத்தன்மை (**symmetrical**) பொருந்திய அல்லது எளிய ஈதர் (**simple ether**) எனப்படும்.

(எ-டு.)

$C_2H_5-O-C_2H_5$ ஈர் ஈதைல் ஈதர் (diethyl ether)

வெவ்வேறு அல்க்கைல் தொகுதிகள் இருப்பின் அது சீர்மைத் தன்மையற்ற அல்லது கலப்பு ஈதர் (**unsymmetrical or mixed**) எனப் பெயர் பெறும்.

(எ.டு.)

$C_2H_5-O-CH_3$ ஈதைல் மீதைல் ஈதர் (ethyl methyl ether)

பெயரிடுதல் (Nomenclature) : ஆக்சிஜன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள அல்க்கைல் தொகுதிகளைப் பொறுத்து ஈதர்களின் பெயர்கள் மாறுபடும். இந்தப் பொது முறைப்படி ஆக்சிஜன் அணு வுடன் இணைந்துள்ள வெவ்வேறான இரண்டு ஹைட்ரோ கார்பன் தொகுதிகளின் பெயரையும் அதற்குப்பின் ஈதர் என்றும் சேர்க்கிறோம். இரண்டு தொகுதிகளின் பெயர்கள் ஆங்கில அகர வரிசைப்படி எழுதப் பெறுகின்றன. இவ்விரண்டு தொகுதிகளும் ஒன்றேயாயின், ஹைட்ரோ கார்பனின் பெயருடன் 'ஈதர்' என்று சேர்த்துக்கொள்ளவேண்டும்.

I.U.P.A.C. முறைப்படி, ஈதர்கள் ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவை ஓர் அல்காக்சில் (alkoxyl) தொகுதி கொண்டு பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஹைடிரோ கார்பன்களாகக் கருதப்படுகின்றன. பெரிய அல்க்கைல் உறுப்பு அல்க்கேனாக (alkane) எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. சீர்மை ஈதர்களுக்கு மேலே கண்ட முறையும் கையாளப்படுகிறது. இவ்விரண்டு முறைகளின்படியும் சில ஈதர்களின் பெயரைக் கீழே காணலாம். அவற்றின் வாய்பாடுகளும் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

$CH_3-CH_2-O-CH_3$

I.U.P.A.C.: மீதாக்சி ஈதேன் (methoxy ethane)

பொது : ஈதைல் மீதைல் ஈதர் (ethyl methyl ether)

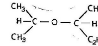
I.U.P.A.C.: 2-ஈதாக்சி புரோப்பேன் (2-ethoxy propane)

பொது : ஈதைல் ஐசோப் புரோப்பைல் ஈதர் (ethyl isopropyl ether)

CH_3-O-CH_3

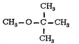
I.U.P.A.C.: மீதாக்சி மீதேன் (methoxy methane)

பொது : மீதைல் ஈதர் (methyl ether)



I.U.P.A.C.: 2-ஐசோப் புரோப்பாக்சி பியூட்டேன் (2-iso propoxy butane)

பொது : ஈரிணைய பியூட்டைல் ஐசோப் புரோப்பைல் ஈதர் (sec-butyl iso propyl ether)



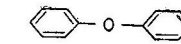
I.U.P.A.C.: 2-மீதாக்சி 2-மீதைல் புரோப்பேன் (2-methoxy 2-butyl propane)

பொது : மூவிணைய பியூட்டைல் மீதைல் ஈதர் (tertiary butyl methyl ether)

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle O-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

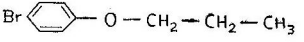
I.U.P.A.C.: 3-மீதாக்சிஹெக்சேன் (3-methoxyhexane)

பொது : மீதைல்-(ஈதைல்) புரோப்பைல் ஈதர் (methyl-(ethyl) propyl ether)



I.U.P.A.C.: ஃபீனைல் ஈதர் (Phenyl ether)

பொது : ஃபீனைல் ஈதர் (Phenyl ether)



I.U.P.A.C.: 4-புரோமோ புரோப்பாக்சி பென்சீன் (4-bromo-propoxybenzene)

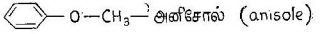
பொது p-புரோமோஃபீனைல் புரோப்பைல் ஈதர் (p-bromophenyl propyl ether)

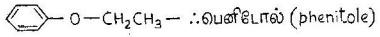
$$HO-CH_2-CH_2-O-C_2H_5$$

I.U.P.A.C.: 2—ஈதாக்சி எத்தனால் (2—ethoxy ethonol)

பொது : β—ஹைட்ராக்சி ஈதைல்—ஈதைல் ஈதர் (β—hydroxy ethyl—ethyl ether)

சில ஈதர்களுக்கு இயற்பெயர்களும் உண்டு.





தயாரிக்கும் பொது முறைகள்
(General methods of preparation)

ஆல்கஹாலை அடர் கந்தக அமிலத்துடனோ அல்லது தூய பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடனோ (syrupy phosphoric acid) சேர்த்துச் சூடு படுத்தினால் ஈதர்கள் கிடைக்கும். இரு ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளிலிருந்து தண்ணீர் மூலக்கூறு ஒன்று நீங்குகிறது. ஆகையால், ஈதர்கள்

ஆல்கஹால்களின் நீரிலிகள் (anhydrides of alcohols) எனப்பெயர் பெறுகின்றன.

$$2\,ROH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R_2O$$

இந்த வினையின் வினைவழி (mechanism) தெளிவாகத் தெரியவில்லை. எத்தனுலிலிருந்து (ethanol) ஈதர்கள் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிற்கு (equation) இணங்கக் கிடைக்கிறது என்று வான் ஆல்ஃபன் (Van Alphen) என்பவர் கருதுகிறார்.

$$CH_3-CH_2-OH+H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3-CH_2:\overset{H}{\underset{\oplus}{\ddot{O}}}:H \rightleftharpoons CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2+H_2O$$

ஈதைல் கார்போனியம் அயனி ஓர் எத்தனுல் மூலக்கூறுடன் வினைப்பட்டு ஈதரைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2+CH_3-CH^2-\ddot{O}H \rightleftharpoons CH_3-CH_2-\overset{\underset{|}{H}}{\ddot{O}}-CH_2-CH_3$$

$$\updownarrow$$

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3+H^{\oplus}$$

ஆனல் அதே ஈதைல் கார்போனியம் அயனி ஒரு புரோட்டானை விடுத்து எத்திலீனையும் கொடுக்கும் தன்மையது.

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{H^+} CH_2=CH_3$$

கார்போனியம் அயனி ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட் அயனியுடன் இணைந்து அல்க்கைல் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டைக் கொடுக்கும்.

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{HOSO_3^-} CH_3-CH_2-O-SO_3H$$

வில்லியம்சன் தொகுப்பு முறை (Williamson's Synthesis)

சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் அல்காக்சைடை அல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வெப்பப்படுத்தினுல் ஈதர் கிடைக்கும்.

$$RONa + R'X \rightarrow R-O-R' + NaX$$

இவ் வினையின் வினைவழி முறை பின்வருமாறு.

$$RO^- + R'-X \rightarrow RO-\overset{\delta-}{R'}-\overset{\delta-}{X} \rightarrow R-O-R' + X^-$$

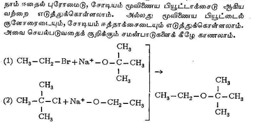
இம்முறை கலப்பு ஈதர்களைத் தயாரிக்க மிகவும் பயன்படுகிறது. சிறப்பாக ஈரிணைய, மூவிணைய ஆல்கஹால்களையும் ஓரிணைய அல்க்கைல் ஹாலைடுகளையும் சேர்த்து வினைப்படுத்தினால் நல்ல விளைவு (**yield**) கிடைக்கும். வில்லியம்சனின் சேர்க்கை முறை, ஈதர்களின் R – O – R′ என்ற வடிவமைப்பை நிரூபிக்கிறது.

R′ என்பது மீதைல் அல்லது ஈதைல் உறுப்பாக இருப்பின் முறையே ஈதைல் அல்லது மீதைல் சல்ஃபேட்டுகளை அல்க்கைல் ஹாலைடுகளாகப் பயன்படுத்தலாம்.

$$C_2H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow C_2H_5-O-CH_3 + CH_3NaSO_4$$

மீதைல் ஈதைல் ஈதரை உண்டாக்க வேண்டுமாயின் சோடியம் மீத்தாக்சைடை ஈதைல் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்தியோ, அல்லது சோடியம் ஈத்தாக்சைடை மீதைல் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்தியோ பெறலாம். ஆனால், இதே முறையை எல்லாவித சீர்மையற்ற ஈதர்களுக்கும் பயன்படுத்த முடியாது. ஹாலைடுகளில் மாற்றீடு வினைகளில் செயல்படும் இயல்பு மிகுந்தும், களைதல் வினையில் செயல்படும் இயல்பு குறைந்தும் உள்ளனவற்றைத் தேர்ந்தெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். ஈரிணை ஹாலைடுகளைப் பயன்படுத்துவதற்குப் பதில் ஓரிணை ஹாலைடுகளைப் பயன்படுத்தலாம்; ஈரிணைய ஹாலைடுகளுக்குப் பதில் மூவிணைய ஹாலைடுகளைப் பயன்படுத்தலாம். இதுபோலவே ஓரிணைய, ஈரிணைய அல்காக்சைடுகளுக்குப் பதில் மூவிணைய அல்காக்சைடுகளைப் பயன்படுத்தலாம்.

சீர்மையற்ற இரு அல்க்கைல் ஈதர் ஒன்றை உண்டாக்க வேண்டுமாயின் நாம் அதை இரண்டுவிதமான வினைப்பொருள்களின் சேர்க்கையால் உண்டாக்கலாம்; இதில் ஏதாவது ஒருவகை சிறந்ததாக இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக ஈதைல் மூவிணைய பியூட்டைல் ஈதரை உண்டாக்க நாம் ஈதைல் புரோமைடு, சோடியம் மூவிணைய பியூட்டாக்சைடு ஆகியவற்றை எடுத்துக்கொள்ளலாம். அல்லது மூவிணைய பியூட்டைல் குளோரைடையும், சோடியம் ஈத்தாக்சைடையும் எடுத்துக்கொள்ளலாம். அவை செயல்படுவதைக் குறிக்கும் சமன்பாடுகளைக் கீழே காணலாம்.



இரண்டாவது வினை நடைபெறுவதில்லை. ஏனெனில், இங்குக் களைதல்வினை மிகுந்து நடைபெற்று அல்க்கீன் உண்டாகிறது; ஈதர் உண்டாவதில்லை.

$$CH_3-CH_2-I+Na-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH^3+NaI$$

(மாற்றீடு வினை)

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Br + O^{-}CH_2-CH_3 \rightarrow \underset{97\%}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2}+C_2H_5OH\ Br^{-}$$

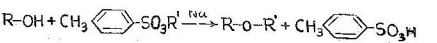
(களைதல் வினை)

$$\rightarrow \underset{3\%}{CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-CH_2-CH_3}$$

அரைல் அல்க்கைல் ஈதர்களை உண்டாக்குவதற்கும் இரண்டு வகை வினைப்பொருள்களை எடுத்துக்கொள்ளலாம். எனினும் இங்கு ஒருவகை மட்டுமே பயன்படும்; ஃபினைல் ஈதைல் ஈதரை உண்டாக்கவேண்டுமாயின் ஈதைல் அயோடைடையும், சோடியம் (அல்லது பொட்டாசியம்) ஃபீனுக்சைடையும் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இதற்கு மாறாக ஃபீனைல் புரோமைடையும், சோடியம் ஈத்தாக்சைடையும் எடுத்துக் கொண்டால் இவற்றினின்று ஈதர் கிடைக்காது. ஓர் அரோமாட்டிக் வளையத்தில் இணைந்துள்ள ஹாலோஜெனை எளிதில் கருக்கவர் வினைப் பொருள் (nucleophilic reagent) ஒன்றினால் எளிதில் மாற்றீடு செய்ய இயலாது. எனவே, பின்வரும் வினைகளில் ஹாலோஜென்னேறு ஈதர்களையும் கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளையும் சேர்த்து வினைக்குட் படுத்துவதன்மூலம் ஈதர்களைப் பெறலாம்.

$$R-O-CH_2-Cl+R'MgX \rightarrow R-O-CH_2-R'+MgClX$$

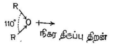
ஆல்கஹால்களையும் டொலுவீன் p-சல்ஃபானிக் அமில எஸ்ட்டர் களையும் சோடியத்தின் முன்னிலையில் ஆவி மீட்புக் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தி ஈதர்களைப் பெறலாம்.



ஈதர்களின் பொதுவான இயல்புகள்
(General properties of Ethers)

இருமீதைல் ஈதர், மீதைல் ஈதைல் ஈதர் ஆகிய இரண்டும் வாயுக்கள் ஆகும். மற்ற எல்லா ஈதர்களும் எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடையன. அவை எளிதில் தீப்பற்றி எரியும் இயல்புடையன.

ஈதரில் உள்ள C–O–C பிணைப்பிடைக் கோணம் 180° இல்லாததால் இரண்டு C–O பிணைப்புகளின் இருமுனை திருப்புதிறன் ஒன்றையொன்று எதிர்க்காமல் இருக்கின்றன; இதன் விளைவாக இதற்குச் சிறிதளவு இருமுனைத் திருப்புதிறன் [எ - டு. ஈதைல் ஈதருக்கு 1·18D] உண்டு.



இந்தக் குறைந்த அளவு முனைவு (**weak polarity**) இருப்பினும் இரு ஈதர்களின் கொதிநிலையைக் கணிசமான அளவு பாதிப்பதில்லை. ஓர் ஈதரின் கொதிநிலை அதற்குச் சற்றேறக் குறையச் சமமான மூலக்கூறு எடையுடைய அல்க்கேன்களினுடைய கொதிநிலைக்குச் சமமாக இருக்கிறது; எனினும் ஓர் ஈதரின் கொதிநிலை, அதே வாய்பாடுள்ள ஆல்கஹாலினதைக் காட்டிலும் குறைவாகவே இருக்கிறது. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அட்டவணையின்மூலம் இதைத் தெரிந்து கொள்ளலாம்.

	மூலக் கூறு எடை	கொ. நி. °C		மூலக் கூறு எடை	கொ. நி. °C
மீதைல் ஈதர்	46	−24·9	புரோப்பேன்	44	−44·5
மீதைல் ஈதைல் ஈதர்	60	7·9	பியூட்டேன்	58	−0·5
ஈதைல் ஈதர்	74	34·5	பென்ட்டேன்	72	36·2
n-புரோப்பைல் ஈதர்	102	89	ஹெப்ட்டேன்	100	98·4
மீதைல் *n*-பென்ட்டைல் ஈதர்	102	100			
n-பியூட்டைல் ஈதர்	130	140·9	நோனேன்	128	150·6

n - ஹெப்ட்டேனின் கொதிநிலை 98·4°, மீதைல் - *n* - பென்ட்டைல் ஈதரின் கொதிநிலை 100°. ஆனால் *n* - ஹெக்சைல் ஆல்கஹாலின் கொதிநிலை 157°. ஆல்கஹால்களின் கொதிநிலை உயர்ந்திருப்பதற்கு

அவற்றின் மூலக்கூறுகளிடையே ஹைட்ரஜன் இணைப்பு ஏற்பட்டிருப்பதே காரணம். இத்தகைய இணைப்பு அல்க்கேன்களிலும், ஈதர்களிலும் இல்லாததால் இவற்றின் கொதிநிலை குறைந்திருக்கின்றது. அஃதாவது ஈதர்கள் ஹைட்ரஜன் இணைப்பின்மூலம் மூலக்கூறு இணைகளை (associated molecules) உண்டாக்குவதில்லை.

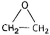
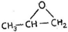
எனினும் தண்ணீரில் ஈதர்கள் கரையும் அளவு, ஆல்கஹால்களின் கரைதிறன் அளவுக்குச் சமமாக அமைகின்றது. ஈதைல் ஈதரும், *n*-பியூட்டைல் ஆல்கஹாலும் 100 கிராம் தண்ணீரில் 8 கிராம் அளவு கரையும் இயல்புடையன. தண்ணீரில் கரைகின்ற ஆல்கஹால்களின் இயல்பை அவை தண்ணீருடன் ஹைட்ரஜன் இணைப்புக் கொள்வதன் காரணமாக ஏற்படுகிறது என்று விளக்கம் கொடுக்கப்படுகிறது. இதுபோலவே தண்ணீரில் ஈதர் கரைவதற்கும் விளக்கம் கூறலாம். ஈதர் மூலக்கூறுகள் தண்ணீர் மூலக்கூறுகளுடன் ஹைட்ரஜன்மூலம் இணைப்புக் கொண்டிருக்கின்றன.

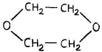
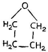
```
R—O…………H—O
  |        |
  R        H
```

ஈதரின் கரைதிறன், தண்ணீரில் உப்பைக் கலந்து, அஃது உப்பைப் பொறுத்தவரை தெவிட்டிய கரைசலாகிவிட்டால் அதில் ஈதரின் கரைதிறன் பாதி அளவுக்குக் குறைந்துவிடுகிறது. ஈதர் மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரோ கார்பன் போன்ற இயல்புடையன; எனவே, இவை ஹைட்ரோ கார்பன்களில் எளிதில் கரைந்துவிடுகின்றன.

சில ஈதர்களின் வாய்பாடுகளையும், உருகுநிலை, கொதிநிலைகளையும் அட்டவணையில் காணலாம்.

சேர்மம்	வாய்பாடு	உ. நி. °C	கொ. நி. °C
மீதைல் ஈதர்	$(CH_3)_2O$	−139	−25
ஈதைல் ஈதர்	$(C_2H_5)O$	−116	34·5
புரோப்பைல் ஈதர்	$(CH_3CH_2CH_2)O$	−122	89
பியூட்டைல் ஈதர்	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)O$	−98	141
ஈதைல் மீதைல் ஈதர்	$CH_3-CH_2-O-CH_3$		8
மீதைல் புரோப்பைல் ஈதர்	$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$		39
பியூட்டைல் மீதைல் ஈதர்	$CH_3-O-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	−116	70
இரு ஐசோப் புரோப்பைல் ஈதர்	$(CH_3)_2-CH-O-CH(CH_3)_2$		68
ஈதைல் *n* - பியூட்டைல் ஈதர்	$CH_3-CH_2-O-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$		92
இரு பியூட்டைல் ஈதர்	$[CH_3-(CH_2)_2-CH_2]_2O$		141
இரு அமைல் ஈதர்	$[CH_3-CH_2-(CH_2)_3]O$	−69	187·5
இரு ஐசோ அமைல் ஈதர்	$[(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_2]_2O$		172·2
இரு ஹெக்சைல் ஈதர்	$(n-C_6H_{13})_2O$		208·8
S இரு (குளோரோ மீதைல்) ஈதர்	$ClCH_2-O-CH_2Cl$		106
α, β இரு குளோரோ ஈதைல் ஈதைல் ஈதர்	$CH_3-CH_2-O-CHCl-CH_2Cl$		145

இரு (β - குளோரோ ஈதைல்) ஈதர்	$CH_2Cl-CH_2-O-CH_2-CH_2Cl$		178
எத்திலீன் கிளைக்கால் இரு மீதைல் ஈதர் (1 : 2 இரு மீதாக்சி ஈதேன்)	$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$		83
இரு வினைல் ஈதர்	$CH_2=CH-O-CH=CH_2$		35
ஈதைல் வினைல் ஈதர்	$CH_3-CH_2-O-CH=CH_2$		36
இரு அல்லைல் ஈதர்	$(CH_2=CH-CH_2)_2O$		94
பென்சைல் மீதைல் ஈதர்	$CH_3-O-CH_2-C_6H_5$		174
அனிசோல்	$CH_3-O-C_6H_5$	−37·3	154
ஃபெனட்டோல்	$C_2H_5-O-C_6H_5$	−33	172
ஃபீனைல் ஈதர்	$C_6H_5-O-C_6H_5$	27	258
எத்திலீன் ஆக்சைடு		−113	11
புரோப்பிலீன் ஆக்சைடு		−112	34

சேர்மம்	வாய்பாடு	உ.நி. °C	கொ.நி. °C
p - டையாக்சேன் (1 : 4 டையாக்சேன்)		12	102
ஃபியூரான்			32
நால் ஹைட்ரோ ஃபியூரான்			64

ஈதர்களின் பொதுவான வினைகள்
(General reactions of Ethers)

ஈதர்களில் உள்ள ஆக்சிஜன் அணுவில் உள்ள பகிரா எலெக்ட்ரான் ஜோடிகள், ஈதர் மூலக்கூறுக்குக் கார இயல்புகளைக் (basic properties) கொடுக்கின்றன. இதுவே ஈதர்களின் பல வினைகளையும் விளக்கப் பயன்படுகிறது.

1. **ஆக்சோனியம் உப்புகள் உண்டாதல்** (Formation of oxonium salts): ஈதர்கள் கனிம அமிலங்களுடன் சேர்ந்து உப்புகளைக் கொடுக்கும். உலர்ந்த ஈதரில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடைக் கரைத்த கரைசலை, மிகத் தாழ்ந்த வெப்பநிலைக்குக் குளிரவைத்தால் படிக வடிவமுள்ள ஆக்சோனியம் (oxonium) உப்புகள் பிரிகின்றன. இத்தகைய உப்புகள் மிகக் குளிர்ந்த நிலையில்மட்டும் உறுதிப் பாடுடையனவாக இருக்கின்றன.

$$CH_3-O-CH_3+HCl \rightarrow \left[CH_3 : \overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{O}} : CH_3 \right]^+ Cl^-$$

இரு மீதைல் ஹைட்ரோனியம் குளோரைடு (உ. நி $-97°C$)
(dimethyl hydronium chloride)

$$C_2H_5-O-C_2H_5+HCl \rightarrow \left[C_2H_5 : \overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{O}} : C_2H_5 \right]^+ Cl^-$$

இரு ஈதைல் ஹைட்ரோனியம் குளோரைடு (உ. நி $-92°C$)
(diethyl hydronium chloride)

ஈதர்களின் இவ்வியல்பின் காரணமாக அவைகளை அல்க்கேன்கள், அல்க்கைல் ஹாலைடுகளிலிருந்து பிரித்தெடுத்துவிடலாம். அல்க்கேன்கள், அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் அமிலங்களுடன் சேரா.

2. **நீராற் பகுத்தல்** (Hydrolysis): அழுத்த நிலையில் ஈதர்களை நீர்த்த கந்தக அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தினால் தகுந்த ஆல்கஹால்களைக் (corresponding alcohols) கொடுக்கும்.

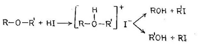
$$R_2O+H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2ROH$$

3. ஈதர்களை அடர்கந்தக அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் அல்க்கைல் ஹைடிரஜன் சல்ஃபேட்டுகள் கிடைக்கும்.

$$R_2O+H_2SO_4 \rightarrow RHSO_4+ROH$$
$$ROH+H_2SO_4 \rightarrow RHSO_4+H_2O$$

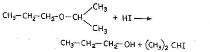
4. ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் வினை : ஈதர் ஒன்றைச் சம மூலக்கூறு அளவுள்ள ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் சூடுபடுத்தினால் அல்க்கைல் ஹாலைடும் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கும்.

$$R-O-R+HI \rightarrow RI+ROH$$



ஈதர், கலப்பு ஈதராக இருப்பின் அயோடின் அணு சிறிய அல்க்கைல் தொகுதியுடன் சேரும் தன்மையது. $R-O-CH_3$ என்ற வாய்பாடுள்ள ஈதரில் R என்பது மீதைல் தொகுதிக்கு மேம்பட்ட தொகுதியாகவும், மூவிணைய அல்க்கைல் தொகுதியாகவும் இல்லாதிருந்தால், இந்த ஈதர் மீதைல் அயோடைடையும் $R-O-H$ என்ற ஆல்கஹாலையும் கொடுக்கும். மூவிணைய தொகுதிகள் எளிதில் ஹாலைடுகளைக் கொடுக்கின்றன; இங்கு மீதைல் அயோடைடு உண்டாவதில்லை.

இரு அல்க்கைல் தொகுதிகளும் ஒரே எண்ணிக்கையான கரி அணுக்களைக் கொண்டிருப்பின், அயோடின் அணு சிக்கல் குறைந்த தொகுதியுடன் அல்லது எளிய அமைப்புள்ள தொகுதியுடன் சேரும். ஆனால், புரோப்பைல் ஐசோப் புரோப்பைல் ஈதர் இதற்கு மாருக இயங்குகிறது.



ஈதரின் அளவைக் காட்டிலும் மிகுந்த அளவு ஹைட்ரஜன் அயோடைடு எடுப்பின் இரண்டு அல்க்கைல் ஹாலைடு மூலக்கூறுகள் உண்டாகும்.

$$R-O-R'+HI \rightarrow \left[R : \overset{H}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}} : R \right]^{+} I^{-} \xrightarrow{HI} RI+R'I+H_2O$$

அரோமாட்டிக் கரி அணு - ஆக்சிஜன் பிணைப்பைப் பிளப்பது அலிஃபாட்டிக் கரி - ஆக்சிஜன் பிணைப்பைப் பிளப்பதைக் காட்டிலும் கடினம். அனிசோலுடன் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வினைப்படும் பொழுது ஃபீனுலும், மீதைல் அயோடைடும் உண்டாகின்றன. இந்த

ஃபீனல் மிகுந்த ஹைட்ரஜன் அயோடைடு மூலமும் அயோடோ பென்சீனைக் கொடுப்பதில்லை.

$$C_6H_5-O-CH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5-OH + CH_3I$$

ஜீசல் முறை
(Zeisel's Method)

ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் வினைப்படும்பொழுது மீதாக்சி, ஈதாக்சி தொகுதிகள் மீதைல், ஈதைல் அயோடைடுகளாக மாறுவதைப் பயன்படுத்தி ஒரு சேர்மத்திலுள்ள மீதாக்சி, ஈதாக்சி தொகுதியை அளவிடலாம். மீதைல், ஈதைல் அயோடைடுகளை வாலை வடித்துப் பிரித்து ஆல்கஹாலில் கரைந்துள்ள வெள்ளி நைட்ரேட்டினுள் செலுத்த வேண்டும். அப்போது வெள்ளி அயோடைடு படிவாக உண்டாகி வீழ்கிறது. இதனை வடிகட்டிப் பிரித்தெடுத்து இதன் எடையை அளப்பதன்மூலம் மீதாக்சி அல்லது ஈதாக்சி தொகுதியை அளவிடலாம்.

வீபோயெக் (Vieboeck), ஷ்வாப்பாக் (Schwappach) என்பவர்கள் இந்த முறையைச் சிறிது திருத்தி இன்னும் துல்லியமானதாக மாற்றினர். ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வினைப்படும்பொழுது வெளியாகிற அல்க்கைல் அயோடைடை, தூய அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள பொட்டாசியம் அசெட்டேட் - புரோமின் கலவையுள் செலுத்த வேண்டும். இதனால் அயோடைடு அயோடேட்டாக மாறுகிறது.

$$RI + Br_2 \rightarrow RBr + IBr$$

$$IBr + 2Br_2 + 3H_2O \rightarrow HIO_3 + 5HBr$$

இங்கு மிகுதியாக உள்ள புரோமினை, ஃபார்மிக் அமிலத்தின்மூலம் சிதைத்துவிடவேண்டும். இதற்குப் பொட்டாசியம் அயோடைடை ஊற்றிப் பின் அமிலம் சேர்க்கவேண்டும். இந்த முறையின் மூலம், முதலில் எடுத்த அல்க்கைல் அயோடைடில் உள்ள ஓர் அயோடின் அணுவுக்காக இப்பொழுது ஆறு அயோடின் அணுக்கள் உண்டாகின்றன; அஃதாவது ஒவ்வொரு அல்காக்சி தொகுதிக்கும் ஆறு அயோடின் அணுக்கள் உண்டாகின்றன.

$$HIO_3 + 5HI \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

இங்கு வெளிப்படும் அயோடினின் அளவை, திட்டமான சோடியம் தயோ சல்ஃபேட்டுக் கரைசலுடன் முறிப்பதன் மூலம் அளந்தறியலாம்.

5. **மாற்றீடு வினை** (Substitution reaction): குளோரின், புரோமின் ஆகியவற்றுடன் வினைப்பட்டு ஈதரானது மாற்றீட்டுப் பொருள்

களைக் கொடுக்கின்றது. ஆக்சிஜனுடன் நேரடியாக இணைந்துள்ள கரி அணுவுடன் உள்ள ஹைட்ரஜன் எளிதில் மாற்றீட்டுக்குட்படும். (எ-டு.) இரு ஈதைல் ஈதர் குளோரினுடன் வினைபுரிந்து 1 : 1′ இரு குளோரோ இரு ஈதைல் ஈதரைக் (1 : 1′ dichloro diethyl ether) கொடுக்கும்.

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3-CHCl-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cl_2}$$
$$CH_3-CHCl-O-CHCl-CH_3$$

ஒளிபடும் பொழுது வினை நிகழ்ந்தால் பெர்க் குளோரோ இரு ஈதைல் ஈதர் (perchloro diethyl ether) கிடைக்கும்.

$$(C_2H_5)_2O \xrightarrow{Cl_2} (C_2Cl_5)_2O$$

6. **ஆக்சிஜன் ஏற்றம்** (oxidation) : பொட்டாசியம் குரோமேட்டு, கந்தக அமிலம் போன்ற வலிமிக்க ஆக்சிஜன் ஏற்றப் பொருள் களுடன் சேர்ந்து ஈதர் ஒன்று, ஆல்டிஹைடைக் கொடுக்கும்.

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow{[O]} \underset{\text{அசெட்டால் டிஹைடு}}{2CH_3CHO} + H_2O$$

இந்த ஆல்டிஹைடுகள், ஈதரின் தாய் ஆல்கஹால்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைவதால் உண்டாகும் ஆல்டிஹைடுகளே.

ஈதர்களைக் காற்றுப்பட வைத்திருக்கும்பொழுது (சிறப்பாக ஒளி படவும் வைத்திருக்கும் பொழுது) ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவைச் சேர்த்துக் கொண்டு ஈதர்கள் ஒரு பெராக்சைடு (அல்லது ஹைட்ரோ பெராக்சைடு) உண்டாகிறது. இவை வெடித்தன்மையுள்ளவை. இவை ஈதரைக் காட்டிலும் குறைவான ஆவியாகும் இயல்புடையன. எனவே, வழக்கமாக ஈதரில் கலந்த ஒரு பொருளைப் பிரிப்பதற்காக ஈதரை வெப்பப்படுத்தி ஆவியாக்குகிறோம். இதனுல் பெராக்சைடின் அடர்வு மிகுகிறது. ஈதரை வாலை வடிப்பது வறட்சி நிலையளவுக்கு நீடிக்குமாயின் எளிதில் இது வெடிக்கும். இத்தகைய ஈதரினின்றும் இவற்றை நீக்குவதற்கு ஈதருடன் ஆக்சிஜன் இறக்கப் பொருள் ஒன்றைச் சேர்க்க வேண்டும். அவற்றுள் சில : சோடியம் சல்ஃபேட்டுக் கரைசல், அயசச் சல்ஃபேட்டு, துத்தநாகத் தூளும் அமிலமும், சோடியம் உலோகம்.

இந்தப் பெராக்சைடின் அமைப்புப் பின்வருமாறு :

$$CH_3-CH_2-O-\underset{\displaystyle O-O-H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

7. நீரற்ற துத்தநாகக் குளோரைடு, அலுமினியம் குளோரைடு ஆகியவை உடனிருக்க வெப்பப்படுத்தினால் வினை நிகழும்.

$$R_2O + CH_3COCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCl + CH_3COOR$$

அமில நீரிலிகள் ஈதர்களை எஸ்ட்டர்களாக மாற்றுகின்றன.

$$R_2O + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} 2CH_3COOR$$

8. **சேர்க்கைச் சேர்மங்கள் உண்டாதல்:** ஈதரில் உள்ள ஆக்சிஜன் அணுவின் பகிரா எலெக்ட்ரான்கள் இதற்குக் கார இயல் புடைய இடங்களை ஏற்படுத்துகின்றன. இதனால் சில மூலக்கூறுகளில் உள்ள ஏதாவது ஓர் அணுவில் இணையும் எலெக்ட்ரான்கள் குறைவாக இருப்பின், இந்த அணு எலெக்ட்ரான் ஜோடிகளைக் கவரும் இயல் புடையதாக இருக்கும். இதனால் இஃது அமில இயல்பு கொண்டதாக அமையும். இத்தகைய மூலக் கூறுகளுடன் ஈதர் இணைந்து சேர்க்கைச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. ஈதைல் ஈதர், போரான் முப் ஃபுளோரைடு (boron trifluoride), அல்க்கைல் மக்னீஷியம் ஹாலைடு கள், மக்னீஷியம் ஹாலைடுகள் ஆகியவற்றுடன் இத்தகைய சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.

$$C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5 + BF_3 \rightarrow C_2H_5-\ddot{O}:BF_3 \quad (\text{O bonded to } C_2H_5)$$

$$C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5 + RMgX \rightarrow R-Mg-X \quad (Mg \text{ coordinated above and below by } C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5)$$

$$C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5 + MgX_2 \rightarrow X-Mg-X \quad (Mg \text{ coordinated above and below by } C_2H_5-\ddot{O}-C_2H_5)$$

இரு மீதைல் ஈதர் (Dimethyl ether) CH_3-O-CH_3

மீதைல் ஆல்கஹாலை, வீரிய கந்தக அமிலத்துடன் 140°C வெப்ப நிலைக்குச் சூடுபடுத்துவதன்மூலம் இதைப் பெறலாம்.

$$2CH_3OH \rightarrow CH_3-O-CH_3 + H_2O$$

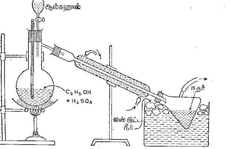
இது நிறமற்றதொரு வாயு; கொ. நி−23°. இது குளிர்விக்கும் பொருளாகவும், தாழ்ந்த கொதிநிலையுள்ள கரைப்பானாகவும் பயன் படுகிறது.

இரு ஈதைல் ஈதர் (Diethyl ether) $C_2H_5-O-C_2H_5$

இதைப் பொதுவாக ஈதர் என்று அழைப்பர். முதன் முதலில் தயாரிக்கப்பட்ட கரிமச் சேர்மங்களில் இதுவும் ஒன்று.

சோதனைச் சாலையில் தயாரிக்கும் முறை

500 மி.லி. வாலை வடிகுடுவையொன்றின் வாயில் இரு துளையிட்ட கார்க் ஒன்றைச் செருகவேண்டும். இத் துளைகளில் ஒன்றில் வெப்ப நிலை மானியையும், மற்றொன்றில் குழாய் பொருத்தப்பட்ட விடுபுனல் ஒன்றையும் பொருத்தவேண்டும். வாலைவடிகுடுவையின் பக்கக் குழலில் ஒரு நீண்ட நீர் குளிர்கலத்தைப் பொருத்தவேண்டும். இதன் மறுமுனையில் ஒரு வடிகட்டும் குடுவையைப் பொருத்தவேண்டும். இந்த வடிகட்டும் குடுவையின் பக்கக்குழலில் ஒரு ரப்பர் குழலைச் செருகி அதைக் கழிவுத் தொட்டிக்குள் விடவேண்டும்.



படம் 4

இந்த வடிகட்டும் குடுவைதான் ஈதரை வாங்கித் தேக்கும் கொள்கலமாகப் பயன்படுகிறது. இதை ஐஸ் கலந்த தண்ணீரில் முழுக்கி வைத்திருக்கவேண்டும். இந்தக் கருவியில் எவ்விடத்திலும் கசிவு இல்லாதவாறு அடைத்திருக்க வேண்டும்.

100 மி. லி. ஆல்ஹாலைக் குடுவையுள் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இதனுடன் சிறிது சிறிதாகவும், நன்றாகக் கலக்கிக் கொண்டும் குளிர் வித்துக் கொண்டும் 100 மி. லி. அடர் கந்தக அமிலத்தைச் சேர்க்க

வேண்டும். பின்பு இந்தக் குடுவையை ஒரு தாங்கியில் மாட்டி ஒரு மணல் தொட்டியின்மேல் வைக்கவேண்டும். எல்லா ஏற்பாடுகளையும் மீண்டும் சரிபார்த்தபின் குடுவையிலுள்ளவற்றை மணல் தொட்டியின் மூலம் சூடேற்றவேண்டும். வெப்பநிலை 140°C ஆக இருக்கும்பொழுது ஈதர் உண்டாகி வெளியில் வடியும். அப்போது ஆல்கஹாலைக் குடுவையுள் விட்டுக்கொண்டே இருக்கவேண்டும். குடுவையிலுள்ள கலவையின் மட்டம் குறையாமலிருக்கும்படி ஆல்கஹாலை விட்டுக் கொண்டிருக்கவேண்டும்.

கொள்கலத்தில் ஈதர், ஆல்கஹால், தண்ணீர், கந்த அமிலம் ஆகியவை வந்து சேரும். இதை முதலில் சிறிது சோடியம் ஹைட்ராக் சைடுடன் குலுக்கவேண்டும். இதனால் கந்தக அமிலம் நீக்கப்படும். பின்பு தண்ணீர்ப் பகுதியின்மேல் ஈதர் பகுதி நிற்கும். இதைப் பிரித் தெடுத்துச் சிறிது தெவிட்டிய உப்புக் கரைசலுடன் குலுக்கவேண்டும். இதனால் ஆல்கஹால் தண்ணீருடன் கலந்துவிடும். பின்பு ஈதரைக் கால்சியம் குளோரைடுடன் சேர்க்கவேண்டும். இதனால் எஞ்சி இருக்கும் ஆல்கஹால் அகன்றுவிடும். பின்பு ஈதரை மீண்டும் நீரற்ற கால்சியம் குளோரைடுடன் சேர்த்து வைத்திருந்து பின்பு, வெந்நீர்த் தொட்டியின் சூட்டினால் வாலை வடித்துக்கொள்ளவேண்டும். இம் முறையே சோதனைச் சாலைகளிலும், தொழிற்சாலைகளிலும் பின்பற்றப் படுகிறது. இவ் வினை கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிற்கு இணங்க நடை பெறுகிறது.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

ஈதைல் ஹைடிரஜன் சல்ஃபேட்டு
(ethyl hydrogen sulphate)

$$C_2H_5\boxed{HSO_4 + H}OC_2H_5 \xrightarrow{140^\circ} C_2H_5 - O - C_2H_5 + H_2SO_4$$

ஈதர்
(ether)

உறுபொருள்களில் ஒன்றான கந்தக அமிலம் மேலும் ஆல்கஹா லுடன் வினைப்பட்டு ஈதரைக் கொடுக்கும். வினைப்பொருளாக (reactant) பயன்படுத்தப்பட்ட கந்தக அமிலம் உறுபொருளாகவும் (product) கிடைப்பதால், ஆல்கஹால் முழுவதும் ஈதராக மாறும்வரை வினை தொடர்ந்து நடைபெறும். ஆகையால், இம் முறைக்கு இடையறு ஈதராக்கும் முறை (continous etherification process) எனப் பெயர் வழங்குகிறது. ஆனால், நடைமுறையில், கந்தக அமிலம் கந்தக ஈராக்சைடாக (sulphur dioxide) மாறுவதாலும், தண்ணீர் கந்தக அமிலத்தை விளாவி விடுவதாலும் இந்தத் தொடர்வினைக்கு ஊறு ஏற்படுகிறது. இருந்தபோதிலும் குறைந்த அளவு அமிலத்தைக் கொண்டு நிறைந்த அளவில் ஆல்கஹாலை ஈதராக மாற்ற முடியும்.

இயல்புகள் (Properties)

ஈதர் நிறமற்றதொரு நீர்மம். இதன் கொதிநிலை 34·5°. தண்ணீரில் சிறிதளவு கரையும். இஃது எத்தனுலில் எல்லா விகிதங்களிலும் கரையும்; எளிதில் தீப்பிடித்து எரியும் தன்மை உடையது. எளிதில் ஆவியாகும் (volatily) தன்மை உடையது; ஈதரின் ஆவி மயக்க நிலையை (unconsciousness) உண்டாக்கும்.

ஈதரின் இரசாயன இயல்புகள் முன்பகுதியில் தெளிவாக விளக்கப் பட்டுள்ளன. இது வாயு மண்டல ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து ஈதைல் பெர் ஆக்சைடு (ethyl peroxide) என்ற வெடிபொருளைத் (explosive) தரும். ஈதைல் பெர்ஆக்சைடின் கொதிநிலை ஈதரின் கொதிநிலையைக் காட்டிலும் அதிகம். ஆகையால், இக் கலவையை ஆவியாக்கும்பொழுது, ஈதைல் பெர்ஆக்சைடு பாத்திரத்திலேயே தங்கி அதிக வெடிச் சத்தத்தை உண்டுபண்ணும்.

ஈதரின் ஒரு முக்கியமான வழிப்பொருள் 2 : 2' இரு குளோரோ இரு ஈதைல் ஈதர் (2–2' dichlorodiethyl ether) ஆகும். எத்திலீன் குளோரோ ஹைடிரேடு கந்தக அமிலத்தைச் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தி ஞல், இவ் வழிப்பொருள் கிடைக்கும்.

$$ClCH_2-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} Cl-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2Cl$$

இச் சேர்மம் ஈர் (இரு குளோரோ ஈதைல்) ஈதர் [bis–(dichloro ethyl) ether] எனவும் பெயர் பெறும்.

ஈதரின் பயன்கள்: இது கிரிக்ஞர்டு வினையில் கரைப்பானுகப் பயன்படுகிறது. மேலும் கொழுப்புவகைப் பொருள்களுக்கும், எண்ணெய்வகைப் பொருள்களுக்கும் ஆல்கலாய்டுகள் (alkaloids), ரிசைன் (resin) போன்ற பொருள்களுக்கும் கரைப்பானுகப் (solvent) பயன்படுகிறது. இஃது ஒரு மந்த திரவம் (inert liquid). மேலும் பெரும்பாலான கரிமச் சேர்மங்களைக் கரைக்கும் தன்மை உடைய தாதலால் இது சாறெடுக்கும் (extraction) பொருளாகப் பயன்படு கிறது. இதனுடைய எளிதில் ஆவியாகும் தன்மை, நன்கு தீப்பிடித்து எரியும் தன்மை, தண்ணீரில் கரையும் தன்மை ஆகியன இதைச் சிறந்த கரைப்பானுகப் பயன்படுத்துவதற்கு ஊறு விளைவிக்கின்ற தன்மைகள் ஆகும்.

இது தனியாகவோ அல்லது குளோரோஃபார்முடன் சேர்ந்தோ மயக்கத்தைத் தரும் பொருளாகப் பயன்படுகின்றது. கரி ஈராக்சைடு ஈதர் கலவை –80° வெப்பநிலையைக் கொடுப்பதால் இதைக் குளிர்விக் கும் பொருளாகப் பயன்படுத்தலாம்.

ஈதரின் வடிவமைப்பு (Structure of Ether)

(i) ஈதரின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_4H_{10}O$

(ii) இது சோடியத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. பாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் சேர்ந்து ஈதைல் குளோரைடு மூலக்கூறுகள் இரண்டினைக் கொடுக்கிறது. ஆனால், ஹைடிரஜன் குளோரைடைக் கொடுக்காது. இதிலிருந்து $-OH$ தொகுதி ஈதரில் இல்லை என்று தெரிய வருகிறது.

(iii) ஈதர், ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தப் படும்பொழுது ஈதைல் அயோடைடு மூலக்கூறுகள் இரண்டினைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், ஈதரில் இரண்டு ஈதைல் உறுப்புகள் (radical) இருக்கவேண்டும். எனவே, ஈதரின் வடிவமைப்பு

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

(iv) சோடியம் ஈதாக்சைடும் ஈதைல் அயோடைடும் வினைபுரிந்து ஈதரைக் கொடுக்கின்றன. இவ் வினை மேற்கண்ட ஈதரின் வடிவமைப்பை உறுதிப்படுத்துகிறது.

$$C_2H_5O\boxed{Na+I}C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5$$

ஐசோ—புரோப்பைல் ஈதர்

(Iso—Propyl Ether)

இது புரோப்பீனிலிருந்து (propane) தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$2CH_3CH=CH_2+H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{O-50^\circ} (CH_3)_2-CH-O-CH-(CH_3)_2$$

(அழுத்தநிலை) ஐசோ-புரோப்பைல் ஈதர்

ஐசோ-புரோப்பைல் ஈதர் நிறமற்றதொரு திரவம்; கொதிநிலை 67·5°. இது சிறிதளவே தண்ணீரில் கரையும். ஆகையால், ஈதருக்குப் பதிலாக இதைக் கரைப்பானுகப் பயன்படுத்தலாம்.

வினைல் ஈதர் (Vinyl ether)

$$CH_2=CH-O-CH=CH_2$$

இஃது ஓர் அடைபடாத (unsaturated) ஈதர் ஆகும். பொட்டாசியம் ஹைடிராக்சைடு β, β'-இரு குளோரோ ஈதைல் ஈதருடன் வினைபுரிந்து இப் பொருளைக் கொடுக்கும்.

$$CH_2Cl-CHO-CH-CH_2-Cl+2KOH \rightarrow CH_2=CH-O-CH=CH_2 + 2KCl+2H_2O$$

வினைல் ஈதர் ஒரு நிறமற்ற திரவம். இதன் கொதிநிலை 35°. இதை மயக்கம் தரும் பொருளாகப் பயன்படுத்தலாம்.

அல்லைல் ஈதர் (allyl ether)

$$(CH_2=CHCH_2)_2O$$

அல்லைல் அயோடைடு மெர்க்குரிக் ஆக்சைடுடன் வினைப்பட்டு அல்லைல் ஈதரைத் தருகிறது.

$$2CH_2=CH-CH_2I+HgO\rightarrow(CH_2=CHCH_2)_2O+HgI_2$$

இதை வில்லியம்சன் முறைப்படி அல்லைல் ஆல்கஹாலின் சோடியச் சார்புப் பொருளை அல்லைல் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்திப் பெறலாம்.

$$CH_2=CH-CH_2ONa + ICH_2-CH=CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2=CH-CH_2 \\ CH_2=CH-CH_2 \end{matrix}\!\!>O + NaI$$

இஃது ஒரு திரவப் பொருள். இதன் கொதிநிலை 94·3°C.

ஈதர்களில் மாற்றியம்
(Isomerism of Ethers)

I. **ஈதர்களுக்கிடையே மாற்றியம்: மெட்டா மெரிசம்** (Isomerism among themselves) (Metamerism)

ஆக்சிஜன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள அல்க்கைல் தொகுதிகளைப்பொறுத்து அவைகளின் வடிவமைப்பு மாறுபடும்.

(எ.கா.)

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ or $C_4H_{10}O$ (இரு ஈதைல் ஈதர்)

$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ or $C_4H_{10}O$–மீதைல் புரோப்பைல் ஈதர்

அல்க்கைல் தொகுதிகளின் மாற்றியத்தைப் பொறுத்தும் வடிவமைப்பு மாறுபடும்.

(எ - கா.)

$CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$ இரு *n*-புரோப்பைல் ஈதர்

$(CH_3)_2-CH-O-CH-(CH_3)_2$ இரு ஐசோ-புரோப்பைல் ஈதர்

II. **ஆல்கஹாலுடன் மாற்றியம்** (Isomerism with alcohols) **அல்லது வினைத்தொகுதி மாற்றியம்** (Functional Isomerism)

ஈதர்கள் ஆல்கஹால்களுடன் மாற்றியங்களைக் கொண்டிருக்கும்.

(எ - கா.)

CH_3-O-CH_3	CH_3-CH_2-OH
இரு மீதைல் ஈதர்	ஈதைல் ஆல்கஹால்
(dimethyl ether)	(ethyl alcohol)

வெவ்வேறு வினைத் தொகுதிகளைப் பொறுத்து இவ்வகை மாற்றியங்கள் ஏற்படுகின்றன. சோடியத்துடன் வினைபுரிவதைக் கொண்டு இவ் வகை மாற்றியங்களை வேறுபடுத்தலாம். ஈதர்கள் சோடியத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால், ஆல்கஹால்கள் சோடியத்துடன் வினைப் பட்டு ஹைடிரஜனை வெளியேற்றும்.

4. ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும்
(Aldehydes and Ketones)

ஒரு ஹைட்ரோ கார்பன் மூலக்கூறில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை —CHO தொகுதியால் பதிலிட்டால் கிடைக்கும் சேர்மம் ஆல்டிஹைடு என்று அழைக்கப்படுகிறது. ஆல்டிஹைடுகளின் பொது வாய்பாடு

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ O \end{array}$$

என்பதாம். இவ்வகையொத்த மற்றொரு வகைச் சேர்மங்கள் கீட்டோன்களாகும். இவற்றின் பொது வாய்பாடு

$$\begin{array}{c} R-C-R \\ \| \\ O \end{array}$$

என்பது.

மேற்கூறிய இரண்டுவகைச் சேர்மங்களும் கார்பானில் தொகுதியைக் ($>C=O$) கொண்டிருக்கின்றன. எனவே இத் தொகுதியில் ஒரு அல்க்கைல் தொகுதியும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் அமைந்திருந்தால் அஃது ஆல்டிஹைடாகவும், இரு அல்க்கைல் தொகுதிகள் அமைந்திருந்தால் அவை கீட்டோன்களாகவும் அமைகின்றன.

பெயரிடுதல்: ஆல்டிஹைடுகள்

(a) **பொது முறை (Common system):** ஆல்டிஹைடுகள் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமுறும்பொழுது அமிலங்கள் உண்டாகின்றன. இந்த அமிலங்களில் உள்ள -இக் (-ic) விகுதியை எடுத்துவிட்டு அதற்குப் பதிலாக ஆல்டிஹைடு என்ற விகுதியைச் சேர்க்கிறோம். மேலும் கரி அணுத் தொடரில் உள்ள கிளைகளின் இடத்தைக் குறிப்பதற்குக் கிரேக்க எழுத்துகளைப் பயன்படுத்துகிறோம்.

(b) **IUPAC முறை:** இம் முறைப்படி ஓர் ஆல்டிஹைடுக்குப் பெயரிடுவதற்கு அந்த ஆல்டிஹைடிலுள்ள கிளையில்லாததும் மிக நீண்டதுமான கரி அணுத்தொடரில் உள்ள கரி அணுக்களைக் கொண்ட ஹைட்ரோ கார்பனின் பெயரில் கடைசி எழுத்தான 'e'யை நீக்கிவிட்டு

	பொதுமுறை	IUPAC முறை
$H-\overset{\overset{H}{\vert}}{C}=O$	ஃபார்மால்டிஹைடு	மெத்தன்யால் (methanal)
$CH_3-\overset{\overset{H}{\vert}}{C}=O$	அசெட்டால்டிஹைடு	எத்தன்யால் (ethanal)
$CH_3.CH_2.CHO$	புரோப்பியனால்டிஹைடு	புரோப்பன்யால் (propanal)
$CH_3.CH_2.\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}H.CHO$	α-மீதைல் பியூட்டிரால்டிஹைடு (α-mythyl butyraldehyde)	2-மீதைல் பியூட்டன்யால் (2-methyl butanal)
$CH_3.CH=CH.CHO$	குரோட்டானால்டிஹைடு (crotonaldehyde)	2-பியூட்டின்யால் (2-butanal)
$CH_3.CH_2.\underset{\underset{CHO}{\vert}}{C}H.\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}H.CH_2.CH_3$	α-ஈதைல் β-மீதைல் வேலரால்டிஹைடு	1-ஈதைல் 2-மீதைல் பெண்ட்டன்யால்
$OHC-CH_2.CH_2.CHO$	சக்சின் ஈரால்டிஹைடு (succin dialdehyde)	பியூட்டேன் டையால் (butanedial)
$OHC-CH_2.CH_2.COOH$	(β-ஃபார்மைல் புரோப்பியானிக் அமிலம்) (β-formyl propionic acid)	3-ஃபார்மைல் புரோப்பியானிக் அமிலம் (3-formyl propionic acid)

'al' என்ற விகுதியைச் சேர்க்கவேண்டும். மேலும் ஆல்டிஹைடு தொகுதி எப்போதும் ஈற்றிலேயே வரும் ஆதலால் இதனுடைய இடத்தைக் குறிப்பதற்கு எண்களைப் பயன்படுத்தவேண்டுவதில்லை. ஈர் ஆல்டிஹைடுகளுக்கு '-edial' என்ற விகுதியைப் பயன்படுத்துகிறோம். ஓர் ஆல்டிஹைடு தொகுதியைக் குறிக்கவேண்டி இருப்பின் ஃபார்மைல் (formyl) என்று பகுதி (முன்னடை)யைச் சேர்க்கிறோம். சில ஆல்டிஹைடுகள் இவ்விரண்டு முறைகளாலும் பெயர் பெறுவதை முன் பக்கத்தில் காணலாம்.

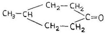
கீட்டோன்கள்

(a) **பொதுமுறை :** கார்பானில் தொகுதியுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள தொகுதிகளையொட்டிக் கீட்டோன்களுக்குப் பெயர்கள் ஏற்படுகின்றன. இத் தொகுதிகளின் பெயர்களுக்குப் பின் 'கீட்டோன்' என்று குறிப்பிடவேண்டும். கிளைத் தொடர்களின் இடத்தையோ அல்லது பதிலிகளின் இடத்தையோ கிரேக்க எழுத்துகளால் குறிக்கவேண்டும். கார்பானில் தொகுதிக்கு அயலில் இருப்பது α-கரி அணுவாகும். பல வித வினைபடு தொகுதிகள் அமைந்திருக்கும் சேர்மங்களில் 'கீட்டோ' தொகுதியும் ஒன்றானால் அதைக் குறிப்பதற்குக் 'கீட்டோ' (keto) என்ற பகுதியைப் பயன்படுத்தவேண்டும். ஒரு கீட்டோனில் உள்ள இரண்டு அல்க்கைல் தொகுதிகளும் ஒன்றாயின் அத்தகைய கீட்டோனைத் தனி அல்லது சீர்மைக் கீட்டோன் (simple or symmetrical ketone) என்றும், அவை வெவ்வேறாயின் அதைக் கலப்புக் கீட்டோன் அல்லது சீர்மையில்லாக் கீட்டோன் (mixed or unsymmetrical ketone) என்றும் குறிப்பிடுகிறோம்.

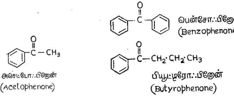
(b) **IUPAC முறை :** இந்த முறையில் ஒரு கீட்டோனுக்குப் பெயரிடுவதற்கு அந்தக் கீட்டோனில் கார்பானில் தொகுதி அடங்கி உள்ளதும், கிளைத்தொடர்கள் இல்லாததும் மிக நீண்டுள்ளதுமான கரி அணுத் தொடரை முதலில் தேர்ந்தெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். இதில் உள்ள கரி அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் கொண்ட ஹைட்ரோகார்பனின் பெயரில் உள்ள 'e' என்ற எழுத்துக்குப் பதிலாக 'ஒன்' (one) என்ற விகுதியைச் சேர்க்க வேண்டும்; இரு கீட்டோன்களுக்கு டையோன் (edione) என்ற விகுதியைச் சேர்க்கவேண்டும். கீட்டோன் தொகுதியின் இடத்தையும், தொடரில் உள்ள பதிலிகளின் இடத்தையும் எண்களால் குறிக்கவேண்டும். கார்பானில் தொகுதியைக் குறிக்கும் எண் மிகச் சிறிய எண்ணாக அமையும்படி எண்களின் வரிசையைத் தொடங்க வேண்டும். பலவித வினைபடு தொகுதிகள் அமைந்த சேர்மங்களில் கீட்டோன் தொகுதியைக் குறிக்க ஆக்சோ (oxo) என்ற பகுதியையும் அதற்குரிய எண்ணையும் பயன்படுத்த வேண்டும்.

இவ்விரண்டு முறைகளாலும் கீட்டோன்களுக்குப் பெயரிடுவதைக் பின் வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் மூலம் அறியலாம்.

	பொது	IUPAC
$CH_3.CO.CH_3$	அசெட்டோன் (அ) இரு மீதைல் கீட்டோன் (dimethyl ketone)	புரோப்பனோன் (propanone)
$CH_3.CH_2.CO.CH_3$	ஈதைல் மீதைல் கீட்டோன் (ethyl methyl ketone)	பியூட்டனோன் (butanone)
$CH_3.CO.\underset{\substack{\vert\\CH_3}}{CH}.CH_3$	மீதைல் ஐசோப் புரோப்பைல் கீட்டோன் (methyl - isopropyl ketone)	3 - மீதைல் பியூட்டனோன் (3 - methyl butanone)
$CH_3.CH_2.CO.\underset{\substack{\vert\\CH_3}}{CH}-CH_2.CH_3$	ஈதைல் ஈரிணைய பியூட்டைல் கீட்டோன் (ethyl sec-butyl ketone)	4-மீதைல் 3 - ஹெச்சனோன் (4 - methyl 3 - hexanone)
$CH_3.CH_2-CO.\overset{\substack{CH_3\\\vert}}{\underset{\substack{\vert\\CH_3}}{C}}.CH_3$	மூவிணைய பியூட்டைல் ஈதைல் கீட்டோன் (t - butyl ethyl ketone)	2 : 2 - இருமீதைல் பென்ட்டனோன்-3 (2 : 2 - dimethyl pentanone - 3)
$CH_3.\underset{\substack{\vert\\Cl}}{CH}.CO.CH_2.\overset{\substack{Cl\\\vert}}{CH_2}$	α : β′ இரு குளோரோ ஈர் ஈதைல் கீட்டோன் (α : β′ dichloro diethyl ketone)	1 : 4 - இரு குளோரோ 3 - பென்ட்டனோன் (1 : 4 - dichloro 3 - pentanone)
$CH_3.CO.CH{=}\overset{\substack{CH_3\\\vert}}{C}-CH_3$	மெசிட்டைல் ஆக்சைடு (mesityl oxide)	4 - மீதைல் பென்ட் 3 - ஈன் 2 - ஓன் (4 methyl pent-3 ene 2 - one)

	பொது	IUPAC
$CH_3.CO.CO.CH_3$	ஈர் அசெட்டைல் (diacetyl)	பியூட்டேன் 2 : 3 டையோன் (butane 2 : 3 dione)
$CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$	அசெட்டைல் அசெட்டோன் (acetyl acetone)	பென்ட்டேன் 2 : 4 டையோன் (pentane 2 : 4 dione)
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	அசெட்டோனைல் அசெட்டோன் (acetonyl acetone)	ஹெக்சேன் 2 : 5 டையோன் (hexane 2 : 5 dione)
$CH_3.CO-CH_2.CH_2.CO.CH_2.CHO$		ஹெப்டேன் 3 : 6 டையோன் -யால் (heptane - 3 : 6 dione -al)
		4 - மீதைல் வளைய ஹெச்சனோன் (4 - methyl cyclohexanone)
$CH_3.CO.COOH$	α கீட்டோ புரோப்பியானிக் அமிலம் (அ) பைருவிக் அமிலம் (pyruvic acid)	2 - ஆக்சோ புரோப்பியானிக் அமிலம் (2-oxo propionic acid)

ஒற்றைக் கீட்டோன்களில் கார்பானில் தொகுதிக்கு ஒரு பக்கத்தில் பென்சீன் வளையமும் மறுபுறத்தில் அலிஃபாட்டிக் தொடரோ (Ar•COR) அல்லது அரோமாடிக் வளையமோ (Ar•COR′) இணைந்திருந்தால் அத்தகைய சேர்மங்களுக்குப் பெயர்கள் 'ஃபினோன்' (phenone) அல்லது ஒஃபினோன் - ophenone என்ற விகுதியை, R-COOH என்ற அமிலத்தின் பெயரிலுள்ள 'இக்' (ic) விகுதிக்குப் பதிலாகச் சேர்க்க வேண்டும்.



பலவித வினைபடு தொகுதிகளுற்ற சேர்மங்கள் (polyfunctional compounds) ஒரு சேர்மத்தில் இரண்டு வினைபடு தொகுதிகளிருந்தால் ஒன்றை விகுதியிலும், மற்றதைப் பகுதியிலும் குறிப்பிடவேண்டும். இந்தத் தொகுதிகளை வரிசைப்படுத்திக் 'கெமிக்கல் அப்ஸ்ட்ரேக்ட்ஸ்' (Chemical Abstracts) ஒரு பட்டியல் வெளியிட்டிருக்கிறது. இந்தப் பட்டியலில் மேலே உள்ள வினைபடு தொகுதியை விகுதியிலும் (பெயரின் கடைசியிலும்) கீழுள்ள தொகுதியைப் பகுதியிலும் (பெயரின் முன்னுலும்) எழுதவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாகக் கீட்டோ அமிலங்களில் கீட்டோன் தொகுதியை 'ஆக்சோ' என்ற பகுதியாலும், கார்பாக்சில் தொகுதியை '-ஆயிக் அமிலம்' (-oic acid) என்ற விகுதியாலும் குறிப்பிடவேண்டும். ஆல்டிஹைடு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகள் எப்போதும் ஈற்றிலேயே வருமாதலால் அவற்றின் இடத்தைக் குறிப்பிட எண்களைப் பயன்படுத்தவேண்டுவதில்லை. அடைபடாக் கீட்டோன்களில் (unsaturated ketones) அடைபடாத இடமும் கீட்டோனின் இடமும் குறிப்பிடப்படவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக,

$$CH_3.CH=CH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad \text{4 - ஹெக்சீன் 2 - ஒன் (4 - hexene 2 - one)}$$

$$CH_3.CH_2.\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad \text{3 - ஹெப்டீன் 2 : 5 டையோன் (3 - heptene 2 : 5 dione)}$$

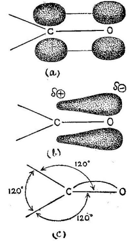
கார்பானில் தொகுதியின் வடிவமைப்பும் எலெக்ட்ரான் அமைப்பும்
(Geometrical and electronic structure of Carbonyl group)

ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் ஆகியவற்றிலுள்ள கார்பானில் தொகுதியிலுள்ள கரி அணு, மூன்று sp^2 கலப்பு எலெக்ட்ரான் மண்டலத்தைப் பயன்படுத்துகிறது. அவற்றின் மூலமாகக் கரியணுவுடன் இணைந்துள்ள இரண்டு தொகுதிகளுடன் இரண்டு 'σ' பிணைப்புகளும் (sp^2 கலப்பு மண்டலத்தைப் பயன்படுத்துகின்றவை), ஆக்சிஜன் அணுவுடன் ஒரு 'σ' பிணைப்பும் ஏற்படுகின்றன. கரி அணுவுக்கும் ஆக்சிஜன் அணுவுக்கும் இடையிலுள்ள π பிணைப்பு, கரி, ஆக்சிஜன் ஆகிய அணுக்களில் இன்னும் பாதி நிரம்பிய p எலெக்ட்ரான் மண்டலங்கள் ஒன்றின்மேலொன்று பொருந்துவதால் (overlaping) ஏற்படுகின்றது. இந்தப் பிணைப்பு அல்க்கீனில் இருக்கின்ற π பிணைப்புடன் ஒத்துப் பார்க்கும்பொழுது, எலெக்ட்ரான் ஈர்ப்புத் தன்மையின் (electro negativity) அளவில் வேறுபட்ட இரண்டு அணுக்களைப் பிணைப்பது கவனிக்கத்தக்கது. மேலும் கார்பாக்சில் தொகுதியிற் போல இங்குக் கரி அணு கார்பானில் தொகுதியின் ஆக்சிஜன் கார்பானில் தொகுதியில் இணைந்துள்ள இரண்டு அணுக்கள் ஆகியவை அனைத்தும் ஒரே தளத்தில் அமைகின்றன. இப் பிணைப்புகளிடையேயுள்ள கோணத்தின் அளவு கிட்டத்தட்ட 120°. (அசெட்டோனில் உள்ள C—C—O கோணம் 121·5±2° என அளந்தறியப்பட்டிருக்கிறது) இதைப் பின் பக்கத்தில் உள்ள படத்தில் காணலாம்.

எத்திலீன் இரட்டைப் பிணைப்பு, கார்பானில் தொகுதி ஆகிய இரண்டும் ஒரு σ பிணைப்பும், ஒரு π பிணைப்பும் கொண்டுள்ளன. எனவே இந்த இரண்டு தொகுதிகளும் சேர்க்கை வினை புரியலாம். பலவித வினைப்பொருள்கள் கார்பானில் தொகுதியுடன் வினைபுரிகின்றன. அவைகளில் பல எத்திலீன் இரட்டைப் பிணைப்புடன் சேர்க்கை வினைபுரிவதில்லை.

கரியணுவைக் காட்டிலும் எலெக்ட்ரான் கவர் அல்லது ஈர்ப்புத் தன்மை கூடுதலாகக் கொண்டிருப்பதால் ஆக்சிஜன் அணுவானது π எலெக்ட்ரான்களைத் தன்பக்கம் ஈர்க்கின்றது. இதனால் எலெக்ட்ரான் செறிவு கரி அணுவின் பக்கத்திலுள்ளதைக் காட்டிலும் ஆக்சிஜன் பக்கம் மிகுந்திருக்கிறது. எனவே ஆக்சிஜன் சிறிது எதிர் மின்னூட்டம் (negative charge) கொண்டிருக்கிறது. அதனால் கருகவர் தன்மை (nucleophilic) கொண்டிருக்கிறது. கரியணு சிறிது நேர் மின்னேட்டம் (positive charge) கொண்டிருக்கிறது; அதனால்

எலெக்ட்ரான் கவர்தன்மை (electrophilic) கொண்டிருக்கிறது. கார்பானில் தொகுதி முழுவதுமாக முனைகொண்டதாகிறது. இதனுல் இதனுடைய இருமுனைதிருப்பு திறன் (dipolemoment) அளவும்



படம் 5

(a) கார்பானில் π பிணைப்பு, கரி ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் p மண்டலங்கள் மேற்பொருந்துவதால் ஏற்படுகிறது.

(b) கரி ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் ஈர்ப்புத் தன்மை வேறு பாட்டினுல் உருமாறியிருக்கும் மண்டலங்கள்.

(c) கார்பானில் கரி அணுவைச் சுற்றி அமைந்துள்ள வடிவம். எல்லா அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ளன.

[அசெட்டால் டிஹைடுக்கு 2·70 D அசெட்டோனுக்கு 2·85 D] மிகுந்திருக்கிறது. இந்த முனைப்புப் படம் (b)யில் π பிணைப்பின் தடிமன் வேறுபட்டிருப்பதன் மூலம் காட்டப்பட்டிருக்கிறது.

எலெக்ட்ரான் அமைப்பாலும் வடிவ அமைப்பாலும் கார்பானில் தொகுதியின் வினைமைக்கு விளக்கம் கொடுக்கலாம். கார்பானில் தொகுதியையொட்டி எலெக்ட்ரான் அமைவதன் விளைவாக எலெக்ட்ரான்களைக் கவர்கின்ற நாட்டமுள்ள கரிஅணு ஏற்பட்டிருக்கிறது; இது கருகவர் (எலெக்ட்ரான் விடும்) வினைப்பொருள்களால் எளிதில் தாக்கப்படுகின்றது. கார்பானில் தொகுதி தட்டை வசத்தில் அமைந்திருப்பதால் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுள்ள கரிஅணு இரண்டு பக்கங்களிலும் தங்கு தடையின்றிக் கருகவர்வினைப் பொருள்களால் தாக்கப்படும்.

எலெக்ட்ரான் கவர்வினைப் பொருள்கள் (electrophilic reagents) முதலில் ஆக்சிஜன் அணுவுடன் சேரலாம் அல்லது கருகவர் வினைப்பொருள்கள் (nucleophilic) கரி அணுவுடன் சேரலாம். இம்மாதிரி எலெக்ட்ரான் கவர்வினைப் பொருளாலோ அல்லது கருகவர் வினைப் பொருளாலோ தாக்குதல் ஏற்படுவது அவ் வினைகளையும், வினை நடைபெறும் நிலைகளையும் (conditions) பொறுத்தது. மேலும் இங்கு எத்திலீன் இரட்டைப் பிணைப்பிலும், கார்பானில் தொகுதியிலும் π பிணைப்பு இருந்தாலும் அல்க்கீனில் முதலில் தாக்கப்படும் கரியணு கருகவர்வதாகவும், கார்பானில் கரியணுவில் அஃது எலெக்ட்ரான் கவர்வதாகவும் இருப்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

அணுமுகப் பிணைப்பு (valence bond) முறைப்படி கார்பானில் தொகுதி ஓர் உடனிசைவுப் பொருளாகக் குறிக்கப்படுகிறது. அது வருமாறு:

$$>C=\ddot{O}: \;\longleftrightarrow\; >C^{\oplus}-\ddot{O}:^{\ominus}$$

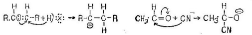
ஒலிபின்கள், கார்பானில் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் சேர்க்கைவினை வித்தியாசங்கள்

அல்க்கீன்கள், கார்பானில் சேர்மங்களான ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவை சேர்க்கைவினைக்கு உள்ளாகின்றன. அல்க்கீன்களின் சேர்க்கைவினை 'எலெக்ட்ரான் கவர்' தன்மையானதாக வுள்ளது; அஃதாவது எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி முதலில் வினையைத் தொடங்குகிறது. ஆனால் கார்பானில் சேர்மங்கள் 'கருகவர் சேர்க்கை வினை'க்கு உட்படுகின்றன; அஃதாவது சேர்க்கைவினை கருகவர் தொகுதியால் தொடங்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டுகளைக் கீழே காணலாம்.

அல்க்கீன்கள்	கார்பானில் சேர்மங்கள்
1. ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு சேர்க்கை	1. ஹைட்ரஜன் சயனைடு சேர்க்கை

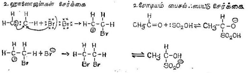
$$R-CH=CH-R+HX \rightarrow R-\underset{H}{CH}-\underset{X}{CH}-R \qquad CH_3\cdot\overset{H}{C}=O+HCN \rightarrow CH_3-\underset{CN}{\overset{H}{C}}-OH$$

முதல்படி :



இரண்டாம்படி :

$$R-\underset{\oplus}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-R+:\ddot{X}:^{\ominus} \rightarrow R-\underset{X}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-R \qquad CH_3\cdot\underset{CN}{\overset{H}{C}}-O^{\ominus}+H^{+} \rightarrow CH_3\cdot\underset{CN}{\overset{H}{C}}-OH$$



தயாரிப்பு முறைகள்

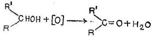
1. ஓரிணைய ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றுவது : ஆல்கஹால்களை ஆக்சிஜனேற்றமுறச்செய்வதால் ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் உண்டாக்கலாம். ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள் ஆல்டிஹைடுகளையும், ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் கீட்டோன்களையும் தரும். இந்த வினையில் சாதாரணமாகப் பயன்படுவது கந்தக அமிலத்துடன் கலந்த பொட்டாசியம் டைகுரோமேட் அல்லது பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்.

$$RCH_2OH+[O] \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H+H_2O$$

ஆல்டிஹைடுகள் ஆல்கஹாலைக் காட்டிலும் எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றம் பெறும். எனவே ஆல்டிஹைடுகள் உண்டானவுடன் அவற்றை

வினைக்கலத்திலிருந்து நீக்கிவிடவேண்டும். இல்லாவிடில் இவை ஆக்சிஜனேற்று அமிலங்களாக மாறிவிடும். சாதாரணமாக ஆல்டிஹைடுகள் அவற்றிற்குரிய ஆல்கஹால்களின் கொதிநிலைகளைக் காட்டிலும் குறைவான கொதிநிலை உடையவை. எனவே இவ் வினையை நிகழ்த்துவதற்குரிய வெப்பநிலை ஆல்டிஹைடின் கொதிநிலையைக் காட்டிலும் கூடுதலாகவும், ஆல்கஹாலின் கொதிநிலையைக்காட்டிலும் குறைவாகவும் இருக்கவேண்டும். எனவே, ஈதைல் ஆல்கஹாலை (கொதி நிலை 78°C) அசெட்டால்டிஹைடு (கொதி நிலை 26°C) ஆக மாற்ற, கந்தக அமிலம், பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட் மூலம் ஆக்சிஜனேற்ற வினையைப் புரியவேண்டும். இதற்கு 25°Cயிலிருந்து 70°C வரையுள்ள வெப்பநிலை பொருத்தமானது; சாதாரணமாக இந்த வினையில் வினைச்சல் 50% முதல் 70% வரை அமைகின்றது.

2. **ஈரிணைய ஆல்கஹாலில் ஆக்சிஜனேற்றம் :** கந்தக அமிலம் பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட் மூலம் ஓர் ஈரிணைய ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றமுறும் பொழுது கீட்டோன் உண்டாகிறது.



கீட்டோன் எளிதாக ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு உட்படுவதில்லை. எனவே ஆல்டிஹைடுகளிற் போல இங்குத் தடங்கல் எதுவுமில்லை. மேலும் தீவிரமான நிலையில்தான் கீட்டோன்கள் ஆக்சிஜனேற்றமுறும். 5 முதல் 10 கரியணுவரை கொண்ட கீட்டோன்களை உண்டாக்கும் வினைகளில் வினைச்சல் 60% முதல் 80% வரை அமைகின்றது.

3. **ஓப்பெனேயர் ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றம் :** (Oppenauer alcohol oxidation) : ஆல்கஹால்களைக் கார்பானில் சேர்மங்களாக மாற்றுவதற்குரிய இன்னொரு முறை ஓப்பெனேயர் ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றம் முறையாகும். இந்த முறைப்படி ஆல்டிஹைடையும் கீட்டோனையும் உண்டாக்க முடியுமாயினும் சாதாரணமாக இந்த முறையைக் கீட்டோனை உண்டாக்கவே பயன்படுத்துகிறோம். இந்த முறையில் ஓர் ஆல்கஹாலை ஒரு கீட்டோன்மூலம் ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்கிறோம். இந்தக் கீட்டோன் ஓர் ஆல்கஹாலாக ஆக்சிஜனிறக்கம் அடைகிறது. இந்த வினையில் வினையூக்கியாகச் சாதாரணமாக ஈரிணைய அல்லது மூவிணைய ஆல்கஹால்களின் அலுமினிய உப்பைப் பயன்படுத்துகிறோம். [எ - டு.] அலுமினியம் ஐசோபுரோப்பாக்சைடு அல்லது அலுமினிய மூவிணைய பியூட்டாக்சைடு. இங்குச் சாதாரணமாகப் பயன்படும் கீட்டோன் அசெட்டோன் ஆகும்.

$$\begin{matrix}R' \\ R\end{matrix}\!\!>\!CHOH + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\text{வினையூக்கி}} \begin{matrix}R' \\ R\end{matrix}\!\!>\!C=O$$
$$+ CH_3CHOH\,CH_3$$

இந்த வினையின் சிறப்பு இது தீவிரமில்லாத நிலையில் நடைபெறும் ஒன்றாகும்; மற்றொன்று, எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றமுறும் வேறு தொகுதிகளும் ஆல்கஹால் மூலக்கூறில் இருந்தாலும் அவை பாதிக்கப்படுவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, எத்திலீன் இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது அமீனோ தொகுதிகள் இந்த வினையினால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைவதில்லை. இந்த முறையில் அடைபடாத ஆல்கஹாலை (unsaturated alcohol) அடைபடாத கார்பானில் (unsaturated carbonyl compound) சேர்மங்களாக மாற்றமுடியும்.

$$CH_2=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_3+CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$
$$\xrightarrow{[(CH_3)CO]_3Al} CH_2=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \quad (80\%)$$
$$+CH_3CHOHCH_3.$$

பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட், கந்தக அமிலம் போன்ற வலிமைமிக்க ஆக்சிஜனேற்றிகள் இரட்டைப் பிணைப்பையும் ஆல்கஹால் தொகுதியையும் பாதிக்கும்.

4. ஹைட்ரஜனகற்றுதல்: (Dehydrogenation): ஆவிநிலையில் தகுந்த வினையூக்கி உடனிருக்க ஆல்கஹால்களிலிருந்து ஹைட்ரஜனகற்றுவதன் மூலம் ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் ஆகியவற்றைப் பெறலாம். செப்புக் குரோமைட் (copper chromite) வினையூக்கியாகப் பயன்படும்.

$$R-CH_2OH \xrightarrow[300°C]{\text{செப்புக்குரோமைட்}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H+H_2$$

கீட்டோனையும் இவ்வாறு உண்டாக்கலாம்.

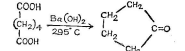
வளைய ஹெக்சனோன்
(cyclohexanone)

இந்த வினையில் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு வெளிப்படும். இங்கு ஆக்சிஜனேற்றும் பொருள் எதுவும் இல்லாததால் ஆல்டிஹைடு அமிலமாக மாறும் என்ற நிலைமை இல்லை.

5. அமிலங்களை வெப்பத்தாற் பகுத்தல்: (Pyrolysis of acids): 400°C-யிலிருந்து 500°C வெப்ப நிலையிலுள்ள தோரியம் ஈராக்சைடின் (thorium dioxide) மீது ஒரு கரிம அமிலத்தின் ஆவியைச் செலுத்தும்பொழுது சீர்மைக் கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன.

$$2CH_3COOH \xrightarrow[500^\circ C]{ThO_2} (CH_3)_2C=O + CO_2 + H_2O$$

இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தினல் வளையக் கீட்டோன் உண்டாகும்.

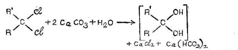


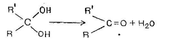
வளைய பெண்ட்டனோன் (80%)
$+ H_2O + CO_2$

ஆக, வளையக் கீட்டோன்களில், வளையப் பெண்டோன்கள், வளைய ஹெக்சோன்கள் இவற்றின் விளைச்சலே அதிகமாக உள்ளது.

6. ஜெம் இரு ஹாலைடுகளை நீராற் பகுத்தல்: (Hydrolysis of gem-dihalides): ஒரே கரியணுவில் இரண்டு குளோரின் அணுக்கள் இணைந்திருக்கும் சேர்மத்தை நீராற் பகுத்தால் இது கார்பானில் சேர்மமாக மாறும்; இஃது ஆல்டிஹைடாகவோ கீட்டோனாகவோ இருக்கும். குளோரின் தொகுதிகள் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளாக

மாறும். ஒரே கரியணுவில் இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் இணைந்திருந்தால் (சில சேர்மங்களில் தவிர) அந்தச் சேர்மம் நிலைப்பற்றதாக இருக்கும். இஃது எளிதில் கார்பானில் சேர்மமாக மாறும்.





R′ என்பது ஹைட்ரஜனாக இருப்பின், உண்டாவது ஓர் ஆல்டிஹைடு.

7. ஓசோனைடுகளில் ஆக்சிஜன் இறக்கம் மூலம் : ஓசோனைடுகளை, துத்தநாகம்-அசெட்டிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்வதால் கார்பானில் சேர்மங்களைப் பெறலாம்.

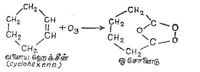
$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{O_3} CH_3-CH_2-\underset{\underset{O\!-\!-\!-\!O}{|}}{CH}-O-\underset{|}{CH_2}$$

$$\xrightarrow{2[H]} CH_3.CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H+H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H+H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH.CH_3 \xrightarrow{O_3} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{O\!-\!-\!-\!O}{|}}{C}}-O-\underset{|}{CH}-CH_3$$

$$\xrightarrow{2[H]} \underset{\text{அசெட்டோன்}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=O} \; + \; \underset{\text{அசெட்டால் டிஹைடு}}{O=\overset{\overset{H}{|}}{C}-CH_3}+H_2O$$

வளைய அல்க்கீனில் ஓசோன்மூலம் ஆக்சிஜனேற்றம் நிகழ்த்தும் பொழுது ஈரால்டிஹைடு (dialdehyde) உண்டாகிறது.



$$\xrightarrow{H_2\ (\text{வினையூக்கி})} O=\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O+H_2O$$

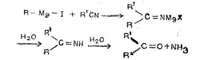
ஓர் அல்க்கீனுடன் ஓசோன் வினைபுரியும்பொழுது உண்டாகும் ஓசோனைடுகளில் சில நிலைப்பற்றவை. உலர்ந்த நிலையிலிருக்கும் பொழுது தீவிரமாக வெடிக்கும் இயல்புடையன. சாதாரணமாக இவற்றைப் பிரித்தெடுப்பதில்லை. இவற்றை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கச் சூழ்நிலையிலேயே பிளந்து ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் பெறலாம். இதற்கு வழக்கமாகப் பயன்படுத்துவது அசெட்டிக் அமிலமும் துத்தநாகமும் ஆகும். இங்கு ஹைட்ரஜனும் வினையூக்கி ஒன்றும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

8. **கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் மூலம் :** கிரிக்னார்டு வினைப் பொருள், ஃபார்மிக் எஸ்ட்டருடன் வினைப்பட ஓர் ஆல்டிஹைடு உண்டாகும்.

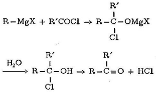
$$\begin{matrix} R-Mg-X \\ + \\ H-C=O \\ | \\ O-C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ H-C-OMgX \\ | \\ O-C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{HOH}$$

$$\begin{matrix} R \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ H-C=O \end{matrix} + C_2H_5OH$$

கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் ஒரு நைட்ரைலுடன் (nitrile) வினைப் பட்டு ஒரு கீட்டிமைன் உப்பைக் (ketimine salt) கொடுக்கிறது. இதை நீராற் பகுப்பதால் கீட்டோன் உண்டாகும்.

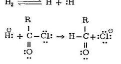


கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் ஓர் அசைல் குளோரைடுடன் வினைப் படும்பொழுது கீட்டோன் உண்டாகும்.



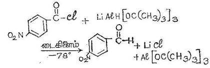
9. **ரோசென்முண்டு அமில குளோரைடு இறக்கம் (Rosenmund acid chloride reduction 1918) :** பாரியம் சல்ஃபேட்டில் (barium sulphate) கிடத்தப்பட்ட பல்லேடியத்தை (palladium) வினையூக்கியாகக் கொண்டு ஹைட்ரஜன்மூலம் ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்வதால் ஓர் அசைல் குளோரைடை ஆல்டிஹைடாக மாற்றலாம். இங்கு உண்டாகும் ஆல்டிஹைடு, ஆக்சிஜன் இறக்கமுற்று ஆல்க ஹாலாக மாறலாம். இதைத் தடுப்பதற்கு வினையூக்கியைக் கட்டுப் படுத்தவேண்டும். குயினோலினையும் (quinoline) கந்தகத்தையும் கலந்து சூடாக்கிய கலவையை இதற்காகப் பயன்படுத்தலாம்.

$$H_2 \overset{Pd}{\rightleftharpoons} \overset{\oplus}{H} + :\overset{\ominus}{H}$$



லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுடன் மூவிணைய பியூட்டைல் ஆல்கஹாலும் டைகிளைமில் (diglyme) $CH_3O-CH_2CH_2-O$

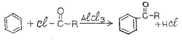
$-CH_2CH_2OCH_3$ கரைந்து வினைப்படும்பொழுது லித்தியமும் மூவிணைய பியூட்டாக்சி அலுமினோ ஹைட்ரைடு (**lithium - tri - tert - butoxy alumino hydride** $LiAlH[OC(CH_3)_3]_3$) உண்டாகின்றது. இஃது அசைல் குளோரைடுகளை ஆல்டிஹைடுகளாக ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்கிறது.



இங்கு எளிதில் ஆக்சிஜன் இறக்கமடையும் நைட்ரோ தொகுதி பாதிக்கப்படுவதில்லை.

10. ஃபிரீடல்–கிராஃப்ட்ஸ் அசைல் ஏற்றம் (**Friedel-Crafts acylation**): [பார்க்க: பென்சீன் படிவரிசைப் பொருள்கள் ஃப்ரீடல்–கிராஃப்ட்ஸ் வினை]

லூயிஸ் அமிலங்கள் (**Lewis acids**) ஆகிய நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு, துத்தநாகக் குளோரைடு அல்லது போரான் மும்புளோரைடு (**boron trifluoride**) உடனிருக்க ஓர் அரோமாட்டிக் சேர்மத்தை ஓர் அசைல் ஹாலைடுடன் வினைப்படுத்தும்பொழுது கீட்டோன் உண்டாகிறது.



11. அசெட்டிலீன் சேர்மங்களில் வினையூக்கியால் நீரேற்றுவதன் மூலம் (**Catalytic hydration of acetylene**): இரசக சல்ஃபேட்டு (**mercuric sulphate**) உடனிருக்க அசெட்டிலீனை 75°C வெப்பநிலையில் உள்ள 20% கந்தக அமிலத்தினுள் செலுத்தும்பொழுது அசெட்டால்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[75°C,\ Hg^{++}]{20\%H_2SO_4} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

அசெட்டிலீனின் படிவரிசைப் பொருள்களை இம் முறையில் கீட்டோனாக மாற்றலாம்.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH+H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3$$
(80%)

12. **உப்புகளை வெப்பத்தாற் பகுத்தல் மூலம் (Pyrolysis of salts)**: கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் கால்சியம் பாரியம், மாங்கனீசு, ஈயம் ஆகியவற்றின் உப்புகளைச் சூடாக்கும் பொழுது கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன.

$$2R-COO^{\ominus} \rightarrow R-\underset{\underset{\large O}{\|}}{C}-R+CO_3^{--}$$

இரண்டு வெவ்வேறு அமிலங்களின் உப்புகளின்மூலம் கலப்புக் கீட்டோன்களை (mixed ketones) உண்டாக்கலாம்.

$$RCOO^{\ominus}+R'COO^{\ominus} \rightarrow R-\underset{\underset{\large O}{\|}}{C}-R'+CO_3^{--}$$

இரண்டு உப்புகளில் ஒன்று ஃபார்மேட்டாக இருப்பின் ஆல்டிஹைடு உண்டாகும்.

$$R-COO^{\ominus}+HCOO^{\ominus} \rightarrow R-\underset{\underset{\large O}{\|}}{C}-H+CO_3^{--}$$

இயல்புகள்

இருமுனைத் திருப்புதிறன் (dipolemoment) காரணமாக ஆல்டிஹைடு கீட்டோன் கூட்டுகளில் (காட்டாக அசெட்டால்டிஹைடு = 2·70D அசெட்டோன் = 2·85D) மூலக்கூறிடைக் கவர்ச்சி (intermolecular attraction) ஏற்பட்டு இந்தக் கூட்டுகளின் கொதிநிலைகள் இவற்றோடு ஒத்த மூலக்கூறு எடைகொண்ட ஹைட்ரோ கார்பன்களின் கொதிநிலையைக் காட்டிலும் கூடுதலாக உள்ளன.

இக் கூட்டுகளில் ஹைட்ராக்சித் தொகுதிகள் இல்லாததால்—ஹைட்ரஜன் பிணைப்புச் சேர்வு ஏற்பட வழியில்லாததால்—இவற்றின் கொதிநிலைகள் இவற்றிற்குரிய ஆல்கஹாலின் கொதிநிலையைக் காட்டிலும் குறைவாகவே உள்ளன.

கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அட்டவணையில் ஒத்த மூலக்கூறு எடை கொண்ட (comparable molecular weights) ஹைட்ரோ கார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகிய வற்றின் கொதிநிலைகள் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன.

கூட்டுப்பொருள்	மூலக்கூறு எடை	கொ. நி. °C
பியூட்டேன்	58	−0·5
n - புரோப்பைல் ஆல்கஹால்	60	97·8
ISO - புரோப்பைல் ஆல்கஹால்	60	82·3
புரோப்பனல்டிஹைடு	58	48·8
அசெட்டோன்	58	56·1
பென்டேன்	72	36·2
n - பியூட்டைல் ஆல்கஹால்	74	117·7
ஈரிணைய பியூட்டைல் ஆல்கஹால்	74	99·5
n - பியூட்ரால்டிஹைடு	72	75·7
மீதைல் ஈதைல் கீட்டோன்	72	79·6

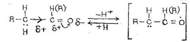
கீட்டோன்களின் பௌதிக மாறிலிகள்
(Physical Constants of Ketones)

கீட்டோனின் பெயர்	வாய்பாடு	உ. நி. °C	கொ. நி. °C	அடர்த்தி
அசெட்டோன்	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	−94·3	56·1	0·791
மீதைல் ஈதைல் கீட்டோன்	$CH_3-CO-CH_2-CH_3$	−86·4	79·6	0·805
மீதைல் *n* - புரோப்பைல் கீட்டோன்	$CH_3-CO-C_3H_7$	−77·8	101·7	0·812
மீதைல் ISO - புரோப்பைல் கீட்டோன்	$CH_3-CO-CH(CH_3)_2$	−92	93	0·815
ஈர் ஈதைல் கீட்டோன்	$C_2H_5-CO-C_2H_5$	−42	·101·7	0·814
ஹெக்சனோன்-2	$CH_3-CO-(CH_2)_3-CH_3$	−56·9	127·2	0·830
ஹெக்சனோன்-3	$CH_3-CH_2-CO-(CH_2)_2-CH_3$	—	124	0·818
குளோரோ அசெட்டோன்	$CH_2Cl-CO-CH_3$	−44·5	121	1·162
புரோமோ அசெட்டோன்	$CH_2Br-CO-CH_3$	−54	127	1·603
அசெட்டைல் அசெட்டோன்	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	−23·2	137	0·976
அசெட்டோனைல் அசெட்டோன்	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	−9	194	0·970
மெசிட்டைல் ஆக்சைடு	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$	−59	135	0·863
ஃபோரோன்	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH=C(CH_3)_2$	28	198	0·885

ஆல்டிஹைடுகளின் பௌதிக மாறிலிகள்
(Physical Constants of Aldehydes)

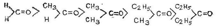
கூட்டுப்பொருள்கள்	வாய்பாடு	உ. நி. °C	கொ. நி. °C	அடர்த்தி (density) −21
ஆல்டிஹைடுகள் :				
ஃபார்மால்டிஹைடு	$HCHO$	−92	−21	0·815
அசெட்டால்டிஹைடு	CH_3CHO	−123·5	20·2	0·781
புரோப்பியனால்டிஹைடு	C_2H_5CHO	−81	48·8	0·807
n - பியூட்டிரால்டிஹைடு	C_3H_7CHO	−99	75·7	0·817
ISO - பியூட்டிரால்டிஹைடு	$(CH_3)_2CHCHO$	−65·9	61	0·794
n - வேலரால்டிஹைடு	$CH_3(CH_2)_3CHO$	—	103·4	0·819
n - கேப்பரால்டிஹைடு	$CH_3(CH_2)_4CHO$	—	129	0·834
n - ஹெப்டால்டிஹைடு	$CH_3(CH_2)_5CHO$	−45	155	0·850
அக்ரோலின்	$CH_2=CH-CHO$	−87·7	52·5	0·841
குரோட்டனால்டிஹைடு	$CH_3-CH=CH-CHO$	−75	104	0·859
குளோரல்	CCl_3-CHO	57·5	98·1	1·512
குளோரல் ஹைடிரேட்	$CCl_3-CH(OH)_2$	47·4	—	1·908

முனைவாக்கப்பட்ட (polarised) கார்பனைல் தொகுதி ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன்களின் வினைகளைக் கட்டுப்படுத்துகிறது. α-ஹைட்ரஜன் அணுவின் கிளர்ச்சிக்கும் (activity) காரணமாகவும் உள்ளது.



காரங்களின் முன்னிலையில் α-கரியணுவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு நீக்கப்பட்டுக் கரியணு தாக்குக்கு இலக்காகிறது.

கார்பனைல் தொகுதியின் வினைவலிமை (reactivity) அத்துடன் சேர்ந்துள்ள அல்க்கைல் தொகுதியின் பருமனைப்பொறுத்துள்ளது. அல்க்கைல் தொகுதியின் பருமன் குறையக் குறைய வினைவலிமை அதிகரிக்கிறது. வினைவலிமை வரிசை:



அல்க்கைல் தொகுதி மிகவும் பருத்திருப்பின் காட்டாக மூவிணைய பியூட்டைல் தொகுதியாயின் வினைவலிமை மிகவும் குறைந்து காணப்படுகிறது. எனவே, கொள்ளிடத்தடங்கல் (steric hindrance) கார்பனைல் தொகுதியின் வினைவலிமையைக் (reactivity) கட்டுப்படுத்துகிறது.

ஆல்டிஹைடு கீட்டோன்களின் வினைகளைக் கீழ்க்கண்டவாறு வகைப்படுத்தலாம்:

(1) கருக்கவர் சேர்க்கை வினைகள்.
(Nucleophilic substitution reactions)

(2) கருக்கவர் சேர்க்கையோடு நீர் இழத்தல்.
(Nucleophilic addition followed by loss of water)

(3) காரத்தால் தூண்டப்படும் குறுக்கு வினைகள்.
(Base catalysed condensation reactions)

(4) அமிலத்தால் தூண்டப்படும் குறுக்கு வினைகள்.
(Acid catalysed condensation reactions)

(5) ஆக்சிஜன் ஏற்ற வினைகள் (Oxidation reactions).

(6) ஆக்சிஜன் குறைப்பு வினைகள் (Reduction reactions).

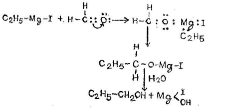
(7) பதிலீட்டு வினைகள் (Substitution reactions).

1. கருக்கவர் சேர்க்கை வினைகள் (Nucleophilic addition reactions)

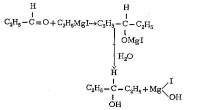
(அ) **கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள்களுடன் சேர்தல் :** ஃபார்மால்டிஹைடு கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள்களுடன் சேர்ந்து ஒரிணைய **(primary)** ஆல்கஹாலை உண்டுபண்ணுகிறது. ஏனைய ஆல்டிஹைடுகள் ஈரிணைய ஆல்கஹால்களை **(secondary)** உண்டுபண்ணுகின்றன.

கீட்டோன்கள் மூவிணைய **(tertiary)** ஆல்கஹால்களை உண்டு பண்ணுகின்றன.

காட்டாக ஈதைல் மக்னீசியம் அயோடைடு, ஃபார்மால்டிஹைடிலுள்ள கார்பனைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்து *n*-புரோப்பைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.

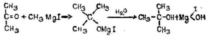


ஏனைய ஆல்டிஹைடுகள், (ஃபார்மால்டிஹைடைத் தவிர) கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளுடன் சேர்ந்து ஈரிணைய ஆல்கஹால்களை உண்டு பண்ணுகின்றன.

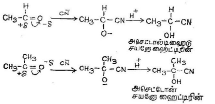


கிரிக்னேர்டு வினைப்பொருள்கள் கீட்டோன்களுடன் சேர்ந்து மூவிணைய ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன.

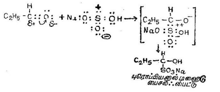
காட்டாக அசெட்டோன் மீதைல் மக்னீசியம் அயோடைடுடன் சேர்ந்து மூவிணைய (tertiary) பியூட்டைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.



ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்துடன் சேர்தல்: ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து சயனோ ஹைடிரின் (cyanohydrin) என்றழைக்கப்படும் சேர்க்கைச் சேர்மங்களை உண்டுபண்ணுகின்றன.



சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுடன் சேர்தல்: பூரித சோடியம் பைசல்ஃபைட்க் கரைசலுடன் ஆல்டிஹைடுகள் சேர்ந்து படிகச்சேர்மக் கூட்டுகளை உண்டாக்குகின்றன. இச் சேர்மங்களுக்கு ஆல்டிஹைடு சோடியம் பைசல்ஃபைட் அல்லது ஆல்டிஹைடு பைசல்ஃபைட் என்று பெயர்.



இச் சேர்மக் கூட்டுகள் நீரில் கரையும். ஆனல், அடர்ந்த சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுக் கரைசலில் கரைவதில்லை. எனவே, ஆல்கஹால் ஈதர்போன்ற கரிம திரவக் கரைசலிலுள்ள ஆல்டிஹைடைப் பூரித சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுக் கரைசலைக்கொண்டு வீழ்படிவாக்கலாம். இம் முறையால் ஆல்டிஹைடுகள் சுத்தப்படுத்தப்படுகின்றன.

சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலைச் சேர்த்து வெப்பப்படுத்துவதன் மூலம் ஆல்டிஹைடுகளை இக் கூட்டுச் சேர்மங்களினின்றும் வெளிப்படுத்தலாம்.

$$C_2H_5-\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH + Na_2CO_3 \rightarrow C_2H_5-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + NaHCO_3 + Na_2SO_3$$

கீட்டோன்களும் ஆல்டிஹைடுகளைப்போலவே சோடியம் பைசல்ஃபைட் சேர்மக்கூட்டுகளை உண்டுபண்ணுகின்றன; இம் முறையால் கீட்டோன்களும் சுத்தப்படுத்தப்படுகின்றன.

அசெட்டோன் சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுக் கரைசலுடன் சேர்ந்து அசெட்டோன் சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுச் சேர்மக் கூட்டை உண்டு பண்ணுகிறது.

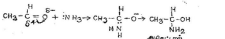
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C=O + NaHSO_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}$$

$$\downarrow Na_2CO_3$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C=O + NaHCO_3 + Na_2SO_3$$

கிளைத் தொடர் கொண்ட (branching chain) கீட்டோன்கள், காட்டாக ஈர் ஐசோப்புரோப்பைல் (di isopropyl), எளிதில் சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுக் கரைசலுடன் சேர்மக் கூட்டுக்களை விளைவிப்பதில்லை.

அமோனியாவுடன் சேர்தல்: ஆல்டிஹைடின் ஈதர் கரைசலில் அமோனியா வாயுவைச் செலுத்த ஆல்டிஹைடு அமோனியாச் சேர்மக் கூட்டு உண்டாகிறது. இது படிகத் திண்மம்.



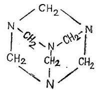
அசெட்டால்டிஹைடு அமோனியா

அமோனியாக் கூட்டுச் சேர்மத்திலிருந்து, நீர்த்த அமிலத்தால் ஆல்டிஹைடை வெளியாக்கலாம். இம் முறையைக்கொண்டு ஆல்டிஹைடுகளைப் பிரித்தெடுக்கலாம்; சுத்தப்படுத்தலாம்.

ஃபார்மால்டிஹைடு இவ் வினையில் வேறுபடுகிறது. ஃபார்மலீனையும் (37%) அமோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடையும் சேர்த்து நீராவியைக் கொண்டு ஆவியாக்க 'அறு மெத்திலீன் நாலமீன்' (**hexamethylene tetramine**) என்ற கூட்டுப்பொருள் உண்டாகிறது.

$$6CH_2O \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

இதற்கு யுரோட்ரோபின் (urotropin) என்ற பெயரும் உண்டு. இதன் வடிவமைப்பு வருமாறு :



யுரோட்ரோபின் மருத்துவத்திலும் தொழில்துறையில் பிளாஸ்டிக் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

அசெட்டோனும் மற்ற கீட்டோன்களும் அமோனியாவுடன் சேர்ந்து ஆல்டிஹைடுகளைப்போல சேர்க்கைப் பொருள்களை விளைவிப்பதில்லை.

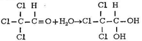
நீர் சேர்தல் (Addition of water): கார்பனைல் சேர்மங்கள் நீருடன் சேர்ந்து நிலையான நீர்ப்பொருள்களை (**hydrates**) உண்டாக்குவதில்லை. நீர்க்கரைசலில் நீர்ப்பொருள்கள் உண்டாகி, நீர்ப்பொருள்களுக்கும் நீரில்பொருள்களுக்கும் (**anhydrous substance**) சமநிலை (equilibrium) நிலவுவதற்குச் சான்றுகள் உள்ளன.

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O + H_2O \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-OH$$

இவ்வாறு உண்டான ஆல்டிஹைடு நீர்ப்பொருளுக்குச் செம்இருஆல் (**gem-diol**) என்று பெயர். இப் பொருள்கள் எளிதில் நீரை விடவல்லன.

α-கரியணு ஆக்சிஜனேயோ அல்லது குளோரினேயோ தாங்கியிருப்பின், ஆல்டிஹைடுகள் நிலையான நீர்ப்பொருளை உண்டாக்குகின்றன.

காட்டாக

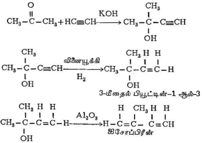


குளோரல் — குளோரல் நீர்ப்பொருள். படிகத் திண்மம்.

விளாவிய கந்தக அமிலத்தைச் சேர்த்துக் கொதிக்க வைப்பதன் மூலம் குளோரல் நீர்ப்பொருளிலிருந்து குளோரலை வெளிப்படுத்தலாம்.

ஐசோப்பிரீனை அசெட்டோனிலிருந்தும் அசெட்டலினிலிருந்தும் உண்டாக்கல்

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் முன்னிலையில், தகுந்த கரைப்பானில் கரைந்த அசெட்டோன் அசெட்டலீனுடன் குறுகி 3-மீதைல் பியூட்டின்–1 ஆல்-3ஐ உண்டாக்குகிறது. இச் சேர்மத்தை வினையூக்கி கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் செய்து அலுமினாவால் (alumina) குறைக்க ஐசோப்பிரீன் உண்டாகிறது.



இந்த வினையின் விளைவு 65% எனச் சொல்லப்படுகிறது. இவ் வினையின் முதல் நிலையில், கார்பனைல் தொகுதியில் அசெட்டிலைடு அயனியின் சேர்க்கையாகும் ($HC{\equiv}C{:}^-$) பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, இங்கு அசெட்டிலீனிலிருந்து அசெட்டலைடு அயனியை உண்டு பண்ணுகிறது.

2. கருக்கவர் சேர்க்கை வினையுடன் நீர்ப்பிரிவு உண்டாதல் :
(Nucleophilic addition followed by loss of water)

சில கருக்கவர் வினைப்பொருள்கள் கார்பனைல் தொகுதியில் சேர்ந்து, சேர்மக் கூட்டுகள் உண்டாகி அவற்றினின்றும் நீர் பிரிகின்றது. அத்தகைய வினைப்பொருள்களாவன :

(அ) ஆல்கஹால்கள் (alcohols)
(ஆ) ஹைட்ராக்சில் அமீன்கள் (hydroxyl amine)
(இ) ஃபினைல் ஹைட்ரசீன்கள் (phenyl hydrazines)
(ஈ) அரைக் கார்ப்பசைடுகள் (semi carbazide)

இப் பொருள்கள் ஆல்டிஹைடு கீட்டோனுடன் கூட்டுப் பொருள்களை உண்டாக்குகின்றன; இக்கூட்டுப் பொருள்கள் பல பொருள்களைத் தொகுப்பதற்கும் (synthesise) ஆல்டிஹைடு கீட்டோன்களைக் கண்டறியவும் பயன்படுகின்றன.

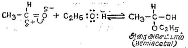
(அ) ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்து அசெட்டால்கள் உண்டாதல் : ஹைட்ரஜன் குளோரைடை வினையூக்கிப் பொருளாகக்கொண்டு ஆல்டிஹைடை ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்த இருநிலை வினை ஏற்பட்டு, முதல் நிலையில் ஒரு மூலக்கூறு ஆல்கஹாலும் ஒரு மூலக்கூறு ஆல்டிஹைடும் சேர்ந்து அரை அசெட்டால் (hemi acetal) உண்டாகிறது. அரை அசெட்டால் எளிதில் ஆல்கஹாலாகவும், ஆல்டிஹைடாகவும் பிரியுமாதலால் இதைப் பெறமுடியாது.

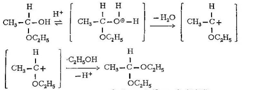
இரண்டாவது நிலையில் மேலும் ஒரு மூலக்கூறு ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்து நிலையான அசெட்டால் உண்டாகிறது.

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O+C_2H_5OH \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle OC_2H_5}{|}}{C}}}-OH$$

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O+2\ C_2H_5OH \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

வினைவழி முறை :

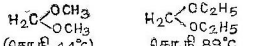




அசெட்டியால் (கொ. நி. 104°C)
(acetal)

அசெட்டால்கள் நிலையான திரவங்கள். இவற்றை வாலை வடித்தல் (distillation) மூலம் சுத்தமாக்கலாம்.

ஃபார்மால்டிஹைடு மற்ற ஆல்டிஹைடுகளைப் போலவே ஆல்க ஹால்களுடன் சேர்ந்து அசெட்டாலைக் கொடுக்கிறது. அமிலக் கரைசலில் ஃபார்மால்டிஹைடை மீதைல் ஈதைல் ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்துச் சூடாக்க மீதைல்யால் (methylal), ஈதைல்யால் (ethylal) உண்டாகின்றன.



(கொ.நி 44°C) மீதைல்யால் (Methylal) கொ.நி 89°C (Ethylal) ஈதைல்யால்

கீட்டோன்கள், ஆல்டிஹைடுகளைப் போல நேராக ஆல்கஹால் களுடன் சேர்ந்து அசெட்டால்களை உண்டாக்குவதில்லை; வேறு முறை களால் இதனோடு ஒத்த சேர்மங்களை உண்டாக்கலாம்.

அமோனியாவின் சில சார்பு பொருள்களுடன் ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் குறுக்க வினைகளைக் கொடுக்கின்றன. அவற்றுள் ஹைட்ராக்சில் அமீன் (hydroxyl amine), ஹைட்ரசீன் (hydrozine), ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் (phenyl hydrozine), P - நைட்ரோ ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் (P - nitro phenyl hydrozine), 2 : 4 இரு நைட்ரோ ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் (2 : 4 dinitro phenyl hydrozine) முக்கியமானவை.

$H-NH_2$
அம்மோனியா

$OH-NH_2$
ஹைட்ராக்சில் அமீன்
(Hydroxyl amine)

H_2N-NH_2
ஹைட்ரசீன் (hydrozine)

$H_2N-NH-C_6H_5$
ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன்
(phenyl hydrozine)

$p-O_2N-C_6H_4-NH-NH_2$
p-நைட்ரோ ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன்
(*p*-nitro phenyl hydrozine)

$(O_2N)_2-C_6H_3-NH-NH_2$
2 : 4 இரு நைட்ரோ ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் (2 : 4 dinitro phenyl hydrozine)

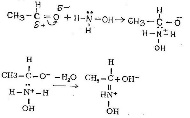
(ஆ) ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் சேர்ந்து ஆக்சைம் உண்டாதல் : தனித்த நிலையிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் அமீன் எளிதில் அமோனியாவாகவும் ஆக்சிஜனாகவும் பிரியுமாதலால் இந்தக் கூட்டு நிலைத்த படிக வடிவங்கொண்ட ஹைட்ரோ குளோரைடு கூட்டுப் பொருளாக வைத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இக் கூட்டில் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்ப்பதன்மூலம் ஹைட்ராக்சில் அமீன் வெளிப்படுகிறது.

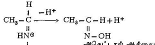
ஆல்டிஹைடுகள் ஹைட்ராக்சில் அமீன்களுடன் சேர்ந்து திண்மவழிப்பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன. இப் பொருள்களுக்கு ஆக்சைம்கள் (oximes) என்று பெயர். இவ் வினையில் கார்பனைல் தொகுதிச் சேர்க்கையும் நீர்பிரிதலும் நிகழ்கின்றன. இவ் வினை அசெட்டிக் அமிலம் - சோடியம் அசெட்டேட் கலந்த கலவையுடன் நிகழ்த்தப்படுகிறது.

$$CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O+H_2N-OH \rightarrow CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=NOH+H_2O$$

அசெட்டால் ஆக்சைம்
(acetal oxime)

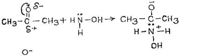
வினைவழி முறை

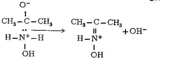


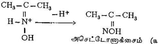


அசெட்டால் ஆக்சைம்)
(உ. நி. 47°C)

கீட்டோன்களும் ஆல்டிஹைடுகளைப் போலவே வினைபுரிந்து கீட்டாக்சைம்களைக் (**ketoximes**) கொடுக்கின்றன.







அசெட்டோனாக்சைம் (acetonoxime)
இரு மீதைல் கீட்டாக்சைம் (உ. நி. 61°C)

அநேகமாக எல்லா ஆல்டாக்சைம்களும் கீட்டாக்சைம்களும் திட்டமான உருகுநிலைகொண்ட படிமத் திண்மங்கள் எனவே இவ் வழிப்பொருள்களின் உதவியால் ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் கண்டறியலாம்.

ஆல்டாக்சைம்களும் கீட்டாக்சைம்களும் அமிலத் தன்மையன. காரங்களுடன் சேர்ந்து உப்புகளை உண்டாக்குகின்றன.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=N-OH+NaOH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=N-O^{-}-Na^{+}+H_2O$$

அசெட்டோனாக்சைமின் சோடிய உப்பு

ஆக்சைமின் சோடிய உப்புகள் நீரில் கரைவன. அமிலத்தைச் சேர்க்க ஆக்சைம்கள் படிவாக வீழ்கின்றன.

(இ) ஹைட்ரசீனுடன் சேர்ந்து ஹைட்ரசோன்கள் உண்டாதல்: ஹைட்ரசீன் (hydrazine) ஆல்டிஹைடுகளுடனும் கீட்டோன்களுடனும் ஹைட்ராக்சில் அமீன்களைப் போலவே குறுக்க வினையை (condensation) உண்டுபண்ணி ஹைட்ரசோன்களை உண்டுபண்ணுகிறது.

ஹைட்ரசீன் பொதுவாக இதனுடைய உப்பாகவே (சிறிது அமிலத் தன்மையுள்ள கரைசலில்) வினைபடுத்தப்படுகிறது. இந்த வினை வருமாறு :

$$ {}^{R}_{H}\!\!>C=O+{}^{H}_{H}\!\!>N-N<^{H}_{H} \longrightarrow {}^{R}_{H}\!\!>C=N-N<^{H}_{H}+H_2O $$

$$ {}^{R}_{R'}\!\!>C=O+{}^{H}_{H}\!\!>N-N<^{H}_{H} \longrightarrow {}^{R}_{R'}\!\!>C=N-N<^{H}_{H}+H_2O $$

மிகுதியான அளவு கீட்டோன் அல்லது ஆல்டிஹைடுடன் மீண்டும் வினைப்பட்டு அசைன்கள் (azines) உண்டாகும்.

$$ {}^{R}_{R}\!\!>C=O+{}^{H}_{H}\!\!>N-N=C<^{R}_{R} \longrightarrow {}^{R}_{R}\!\!>C=N-N=C<^{R}_{R}+H_2O $$

ஒரு அசைன்
(an azine)

ஃபீனல் ஹைட்ரசீன்களுடன் சேர்ந்து ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்கள் உண்டாதல்: ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் (சிறப்பாக நீரம நிலையிலுள்ளவை). ஃபீனல் ஹைட்ரசினுடன் சேர்ந்த திட்ட உருகு நிலை கொண்ட படிகத்திண்மங்களான ஃபீனல் ஹைட்ரசோன்களை உண்டாக்குகின்றன.

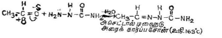
$$ {}^{R}_{R}\!\!>C=O+{}^{H}_{H}\!\!>N-NH-C_6H_5 \longrightarrow {}^{R}_{R}\!\!>C=N-NH-C_6H_5 $$

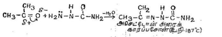
ஃபீனல் ஹைட்ரசோன்

இந்த வினைப்பொருள்களுடன் அசைன்கள் உண்டாக முடியாது. இவ் வழிப்பொருள்களைக் கொண்டு ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் ஆகியவற்றைக் கண்டறியலாம்.

(ஈ) அரைக் கார்பசைடுகளுடன் சேர்ந்து அரைக் கார்பசோன்கள் உண்டாதல்: (Formation of semicarbazone with semicarbazide): ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் அரைக் கார்பசைடுகளுடன் சேர்ந்து அரைக் கார்பசோன்களை உண்டாக்குகின்றன. இச்

சார்புப் பொருள்கள் திட்டமான உருகுநிலை கொண்டவை. இப் படிகத் திண்மங்களைக்கொண்டும் ஆல்டிஹைடு கீட்டோன்களைக் கண்டறியலாம்.





இதன் வினைவழியும் ஹைட்ராக்சில் அமீன் வினைவழி போன்றதே.

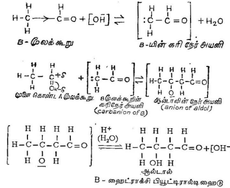
3. **கார வினையூக்கியால் விளையும் குறுக்க வினைகள்:** (Base catalysed condensation)

ஆல்டால் குறுக்கம் (Aldol condensation): கார்பனைல் தொகுதியோடு ஒட்டியுள்ள கரியணுவில் ஹைட்ரஜனைக் கொண்டுள்ள ஆல்டிஹைடுக்குச் சிறந்த உதாரணமாக அசெட்டால்டிஹைடைச் சொல்லலாம். இவ்வால்டிஹைடு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்தும்போது ஆல்டால் (aldol) எனப் பெறும் B-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரால்டிஹைடு (B-hydroxy butyraldehyde) உண்டாகிறது.

$$\underset{A}{CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O}+\underset{B}{H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O}\xrightarrow{NaOH}CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$$

B-மூலக்கூறிலுள்ள புரோட்டானை வெளியேற்றுவதற்குக் காரம் உறுதுணையாகின்றது. இதனால் கரிநேர் அயனி (carbanion) உண்டாகிறது. இது A மூலக்கூறிலுள்ள நேர்மின்னூட்டம் கொண்ட கார்பானில் கரியணுவுடன் இணைகிறது. புரோட்டான் A மூலக்கூறிலுள்ள எதிர்மின்னூட்டங்கொண்ட (negative oxygen) ஆக்சிஜன் அணுவுடன் ஒட்டிக்கொள்கிறது. எனவே, ஆல்டால் உண்டாகின்றது.

வினைவழி முறை



ஆல்டால் என்பது ஆல்டிஹைடு தொகுதியையும் ஹைட்ராக்சி தொகுதியையும் கொண்ட சேர்மங்களுக்குப் பொதுப் பெயராயினும், குறிப்பாக B-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரால்டிஹைடையே குறிக்கும். ஆல்டால் குறுக்கவினையில் கார்பனைல் தொகுதியும் அதனோடு ஒட்டியுள்ள CH தொகுதியுமே ஈடுபடுகின்றன.

α-கரியணுவிலுள்ள புரோட்டானை விடுவிடுப்பதே வினையூக்கியின் முக்கிய வேலையாகும். எனவே, ஆல்டிஹைடின் மூலக்கூறு கரிநேர் அயனி (carbanion) ஆவதற்கு வினையூக்கி உறுதுணையாகின்றது.

ஆல்டாலின் வேதிவினை மிக்க (chemically reactive) ஆல்டிஹைடு தொகுதியுள்ளதால் இவ் வினை மேலும் மேலும் நிகழ்ந்து அடர் திரவப்பொருள்களும் ஆல்டிஹைடு பிசின்களும் (aldehyde resins) உண்டாகின்றன.

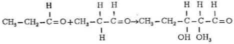
காரத்தின் செறிவையும், வினைநிகழ் காலத்தையும் வெப்ப நிலையையும் கட்டுப்படுத்தி, இரு மூலக்கூறுகளே குறுகும் ஆல்டால் வினைப் பொருளையே உண்டாக்கலாம்.

வெப்பத்திற்குள்ளாக்கும்போதும் கனிம அமிலங்களோடு சேர்த்துச் சூடாக்கும்போதும் ஆல்டால்கள் நீரை எளிதில் இழக்கின்றன. ஆல்டி

ஹைடிலுள்ளதைப் போலவே இச் சேர்மங்களிலும் α-ஹைட்ரஜன் அணு இளக்கமாகக் (loosely held) கட்டப்பட்டுள்ளதால் α-கரியணுவிற்கும் B கரியணுவிற்குமிடையில் இரட்டைப் பிணைப்பு (double bond) உண்டாகிறது. B-கரியணுவிற்கும் γ-கரியணுவிற்கும் (மேலே சொன்ன காரணத்தால்) இடையில் இரட்டைப் பிணைப்பு உண்டாவதில்லை.

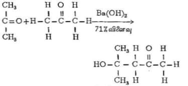
$$CH_3-CHOH-CH_2-CHO \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH=CH-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + H_2O$$

கார்பனைல் தொகுதியின் α-கரியணுவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் தூண்டு விளைவால் (inductive effect) தூரத்தால் தடுக்கப்பட்டு, அடைபட்ட ஆல்டிஹைடிலுள்ள B, γ கரியணுக்களில் விளைவேதும் காணப்படுவதில்லை. புரோப்பியனல்டிஹைடு ஆல்டால் வினையில் ஐந்து கரியணுத் தொடர்கொண்ட ஆல்டால் விளைபொருளையே உண்டாக்குகிறது.



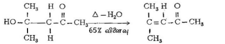
இங்குப் புரோப்பியனல்டிஹைடில் α-கரியணுவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் மட்டுமே ஈர்க்கப்பட்டுக் கரியின் நேர்மின் அயனி உண்டாகி வினை ஏற்பட்டுள்ளது கவனிக்கத்தக்கது.

கீட்டோன்களும் ஆல்டிஹைடுகளைப் போலவே காரவினையூக்கியால் குறுக்கவினையை உண்டுபண்ணுகின்றன. எனவே இவ் வினைகளுக்குக் 'கீட்டால் குறுக்கம்' (ketol condensation) என்றும் வினைபொருள்களுக்குக் 'கீட்டால்' (ketol) என்றும் பெயரிடுவதே முறையாகும். ஆனால் 'ஆல்டால்', 'ஆல்டால் குறுக்கம்' என்ற பெயர்களே இவ் வினைகளுக்கும் விளைபொருள்களுக்கும் வழங்கப்படுகின்றன.

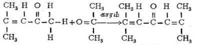


ஈர்அசெட்டோன் ஆல்கஹால்
(diacetone alcohol)

வெப்பப்படுத்தும்போது ஈர்அசெட்டோன் ஆல்கஹால் நீரை இழந்து மெசிட்டைல் ஆக்சைடு (mesityl oxide)என்று சொல்லப்படும் அடைபடாக் கீட்டோனை உண்டாக்குகிறது.



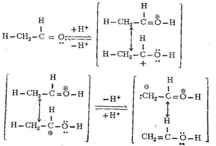
மெசிட்டைல் ஆக்சைடு (mesityl oxide) மற்றோர் அசெட்டோன் மூலக்கூறுடன் குறுகி ஃபோரோனைக் (phorone) கொடுக்கிறது.

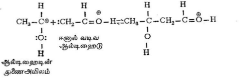


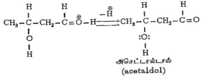
ஃபோரோன்
(phorone)

4. அமிலம் உடனிருக்கக் குறுகும் வினை

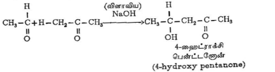
அமிலம் உடனிருக்கும் பொழுதும் ஆல்டால் குறுக்கம் ஏற்படும். இந்த வினையின் முதற் கட்டம் ஒரு புரோட்டான் ஆக்சிஜன் அணுவுடன் சேர்வதாகும். இதனால் ஆல்டிஹைடின் துணை அமிலம் (conjugated acid) உண்டாகும். இதில் 'கார்பானில் கரி அணுவானது எலெக்ட்ரான் கவர்புலமாக (electrophilic centre) ஏற்படுகிறது. இஃது ஈனல் (enol) வடிவ ஆல்டிஹைடுடன் சேர்கிறது.







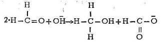
ஓர் ஆல்டிஹைடும் ஒரு கீட்டோனும் குறுக்கு வினைப் பொருள்களைக் (cross products) கொடுக்கும்பொழுது சேர்க்கைக்கு வேண்டிய நேர் அயனியை (anion) கீட்டோன் கொடுக்கிறது. இதனால் உண்டாகும் வினை வருமாறு :



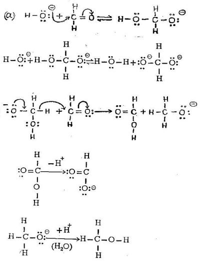
இந்த வினையில் ஆல்டிஹைடின் கார்பனைல் தொகுதி கீட்டோனினுடையதைக் காட்டிலும் வினைவலி மிகுந்திருப்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

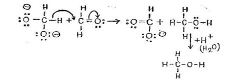
கன்னிசாரோ வினை (Cannizzaro reaction): α-கரியணுவில் ஹைட்ரஜன் இல்லாத ஆல்டிஹைடுகள் ஆல்டால் குறுக்க வினையைக் கொடுப்பதில்லை. இவை செறிவான சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வினைபடும் போது இவை தம்மாலேயே ஆக்சிஜன் ஏற்றமும் இறக்கமும் அடைகின்றன. எனவே இவை இவற்றிற்குரிய ஆல்கஹாலையும் அமிலத்தையும்

உண்டு பண்ணுகின்றன. ஃபார்மால்டிஹைடு இவ் வினையில் ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் மெத்தனாலையும் கொடுக்கிறது.



இந்த வினைக்குக் கன்னிசாரோ வினை (cannizzaro reaction, 1853) என்று பெயர். இந்த வினையில் பயன்படும் வன்காரமானது ஆல்டிஹைடிலுள்ள கார்பானில் கரிஅணுவுடன் சேர்ந்து, ஹைட்ரைடு நேர் அயனியைப் (hydride ion) பிறிதொரு ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுக்கு விடுபடுவதற்குத் துணைபுரிகிறது.





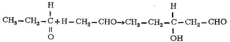
அலுமினியம் ஈதாக்சைடுடன் [சைலீன் (xylene) போன்ற வினை புரியா இயல்புடைய கரைப்பான்களில்] எல்லா ஆல்டிஹைடுகளும் வினைபுரிந்து எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கின்றன. இது கன்னிசாரோ வினை போன்றதே. இதற்கு டிஷெங்கோ வினை (Tischenko reaction) என்று பெயர்.

$$\underset{\text{அசெட்டால்டிஹைடு}}{2CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O} \rightarrow \underset{\text{ஈதைல் அசெட்டேட்}}{CH_3-CH_2-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3}$$

கலப்பு ஆல்டால் (Mixed aldol) **உண்டாதல்:** இரண்டு வெவ்வேறு ஆல்டிஹைடுகளுக்கிடையேயும் அல்லது இரண்டு வெவ் வேறு கீட்டோன் மூலக்கூறுகளிடையேயும் அல்லது ஓர் ஆல்டிஹைடு ஒரு கீட்டோன் ஆகியவற்றின் கலவைகளிடையேயும் இந்த ஆல்டால் குறுக்கம் நடைபெறும். இந்தக் குறுக்கங்கள் அனைத்திலும் கார்பானில் தொகுதியை அடுத்த கரியணுவில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவாவது (α-hydrogen atom) இருக்கவேண்டும்.

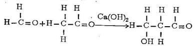
இரண்டு ஆல்டிஹைடுகளின் கலவை இவ்விதக் குறுக்கம் அடையும் பொழுது நான்கு விதமான வினைபொருள்கள் ஏற்படும். அவை ஒரே விதமான இரண்டு ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் குறுகுவதால் ஏற்படும் ஆல்டால்கள் இரண்டும், இரண்டு ஆல்டிஹைடுகள் குறுகுவதால் ஏற் படும் குறுக்குவகை வினைப்பொருள்கள் இரண்டும் ஆகும். அசெட்டால் டிஹைடும் புரோப்பியனல்டிஹைடும் குறுகும்பொழுது ஏற்படும் குறுக்கு வினைபொருள்கள் வருமாறு :

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}+H-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-CHO \rightarrow CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-CHO$$

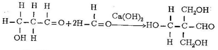


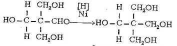
பென்டா எரித்திரிட்டால் உண்டாதல் (Penta erithritol)
(டோலனின் குறுக்கம் - Tollen's condensation)

ஃபார்மால்டிஹைடில் (α - hydrogen) α - ஹைட்ரஜன் அணு இல்லையாயினும் கார்பனில் தொகுதி வேறொரு ஆல்டிஹைடையோ அல்லது கீட்டோனையோ சேர்த்துக்கொள்ளும். ஃபார்மால்டிஹைடும் அசெட்டால்டிஹைடும் சேர்ந்து β - ஹைட்ராக்சி புரோப்பனல் டிஹைடை உண்டாக்குகின்றன.

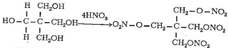


இந்தக் குறுக்கு வினைபொருளிலுள்ள இரண்டு α ஹைட்ரஜன் அணுக்களோடு இரண்டு மூலக்கூறு பார்மால்டிஹைடு வினைபுரிகின்றன.





பென்ட்டா எரித்திரிட்டால்



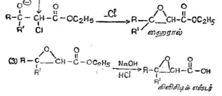
வினையூக்கியின் உதவியால் ஆல்டிஹைடு தொகுதியை ஆல்கஹால் தொகுதியாகக் குறைக்க பென்ட்டா எரித்திரிட்டால் உண்டாகிறது. P. E. T. N. என்று குறிக்கப்பெறும் பென்ட்டா எரித்திரிட்டால் நால்

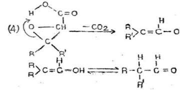
நைட்ரேட்டு (**penta erithritol tetra nitrate**) என்ற வெடிமருந்து இச் சேர்மத்தின் சார்புப் பொருளாகும்.

டார்சனின் கிளிசிடிக் எஸ்ட்டர் தொகுப்பு (Darzen's Glycidic Ester Synthesis): ஆல்டிஹைடுடனோ அல்லது கீட்டோனுடனோ ஈதைல் குளோரோ அசெட்டேட் சேர்ந்து ஆல்டால் போல் நிகழும் குறுக்கத்திற்கு டார்சனின் கிளிசிடிக் எஸ்டர் தொகுப்பு என்று பெயர். இக் குறுக்க மூலக்கூறினுள் ஏற்படும் கருகவர் பதிலீட்டு வினையால் கிளைசிடிக் எஸ்டர் (**glycidic ester**) உண்டாகிறது. இவ்வெஸ்டர் நீராற்பிரிதைத்து கரியமில வாயுவை வெளியிட்டு ஆல்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது.

$$(1)\quad Cl-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5+Na^+NH_2 \rightleftharpoons Cl-\underset{\ominus}{\overset{Na^{\oplus}\;..}{CH}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5+NH_3$$

$$(2)\quad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'+[Cl-\overset{..}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5]\rightleftharpoons R-\underset{R'}{\overset{O^{\ominus}}{C}}-\underset{Cl}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$





இந்த வினைவழி சிறிது சிக்கலாக இருப்பினும் இதில் ஓர் ஆல்டிஹைடின் அல்லது கீட்டோனின் கார்பனைல் தொகுதியிருந்த இடத்தில் ஒரு $-CHO$ தொகுதியைப் புகுத்துவது குறிப்பிடத்தக்கது.

5. ஆக்சிஜன் ஏற்றம்

ஆல்டிஹைடுகள் : ஆல்டிஹைடுகள் ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைந்து கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களாகின்றன. ஆக்சிஜன் ஏற்றம் காரக் கரைசலில் எளிதாக்கப்படுகிறது. அத்தகைய மிதமான கார ஆக்சிஜன் ஏற்றிகளாவன :

(i) டோலனின் வினைப்பொருள் (Tollen's reagent)
(ii) ஃபேலிங் கரைசல் (Fehling Solution)
(iii) பெனிடிக்ட் வினைப்பொருள் (Benedict's solution)

இந்த மூன்று வினைப்பொருள்களும் மிதமான ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள். இவை ஆல்டிஹைடுகளை ஆக்சிஜன் ஏற்றிக் குறைகின்றன.

வெள்ளி நைட்ரேட்டுக் கரைசலில் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலைச் சேர்த்து உண்டாகும் வெள்ளி ஆக்சைடு வீழ்படிவு கரையும்வரை அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலைச் சேர்த்து டோலனின் வினைப்பொருள் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$2Ag^+ + 2OH^- \xrightarrow{-H_2O} Ag_2O \xrightarrow{4NH_3} 2Ag(NH_3)_2OH$$

இந்த வினைப்பொருளை வெள்ளி ஆக்சைடாகக் கொள்ளலாம். இந்த வினைப்பொருள் ஆல்டிஹைடுடன் கீழ்க்கண்டவாறு வினைபுரிகிறது.

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O + Ag_2O \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH + 2Ag$$

இந்தச் சோதனைக்கு வெள்ளிக் கண்ணாடிச்சோதனை (**silver mirror test**) என்று பெயர். வெள்ளிக் கண்ணாடி உண்டாவதற்கு, ஆல்டிஹைடும், குறைந்த செறிவுள்ள வெள்ளி அயனியும், ஹைட்ராக்சைடு அயனியும் இருக்கவேண்டும். வினைபடும் பொருள்களைக்கொண்டு இந்த வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O + \underbrace{2\overset{+}{Ag} + 3\overset{-}{OH}}_{\text{டோலனின் வினைப்பொருள்}} \rightarrow (CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}) + 2Ag + 2H_2O$$

ஃபேலிங் கரைசல் (Fehling's solution): ஃபேலிங் கரைச லுள்ள இரண்டு பகுதிப்பொருள்களாவன : (1) செப்பக சல்ஃபேட்டுக் கரைசலும் (2) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலும் ரோசலி உப்புக் கரைசலும் [சோடியம் பொட்டாசியம் டார்ட்ரேட்டுக் கரைசல் (Rochelle salt - sodium potassium tartrate)].

இந்த இரு கரைசல்களும் சம அளவு கலக்கப்படும்போது அடர் நீலநிறமுள்ள செப்பக டார்ட்ரேட்டு அணைவுப்பொருள் (complex) உண்டாகிறது. கரையும் இயல்புடைய இதனைச் செப்பக ஆக்சைடாகக் கருதலாம். ஆல்டிஹைடுகள் ஃபேலிங் கரைசலைக் குறைத்துச் சிவப்பு செப்பக ஆக்சைடை (cuprous oxide) உண்டாக்குகின்றன.

$$CH_3-\overset{\overset{\large H}{|}}{C}=O+2CuO \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH+Cu_2O$$

பொதுவாக ஃபேலிங் கரைசலைச் செப்பக ஆக்சைடாகக் கொண்டாலும், உண்மையில் கரைசலிலுள்ள பொருள் செப்பு டார்ட் ரேட்டு அணைவுப் (complex) பொருளாகும். இது குறைந்த செறிவில் செப்பக (cupric ions) அயனிகளைக் கொடுக்கிறது. ஆல்டிஹைடும் செப்பக அயனியும் ஹைட்ராக்சைடு அயனியும் சேர்ந்து உண்டாகும் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

$$CH_3-\overset{\overset{\large H}{|}}{C}=O+2Cu^{++}+5\overline{O}H \rightarrow CH_3-CO\overline{O}+Cu_2O+3H_2O$$

பெனிடிக்ட் கரைசல் (Benedict's solution): பெனிடிக்ட் கரைசல் ஃபேலிங் கரைசலையொத்தது. இதில் சோடியம் சிட்ரேட்டும் சோடியம் கார்பனேட்டும், ரோசலி உப்புக்கும் சோடியம் ஹைட்ராக் சைடுக்கும் பதிலாக உள்ளன.

ஆல்டிஹைடுகளைக் கீட்டோன்களினின்றும் வேறுபடுத்த டோலனின் வினைப்பொருள் ஃபேலிங் கரைசல், பெனிடிக்ட் கரைசல் ஆகியன உபயோகப்படுகின்றன. கீட்டோன்கள் மேற்சொன்ன மிதமான ஆக்சிஜன் ஏற்றிகளுடன் வினைபுரிவதில்லை. இவை தீவிர ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் அல்ல. இவை ஒலிஃபைன் வகை இரட்டைப் பிணைப்பை ஆக்சிஜன் ஏற்றமுறச் செய்வதில்லை. இதனால் இவை அக்ரிலிக் ஆல்டிஹைடு போன்றவற்றை அமிலமாக மாற்றப் பயன்படுகின்றன.

$$CH_2=CH-CHO \rightarrow CH_2=CH-COOH$$

கீட்டோன்கள் : கீட்டோன்களை ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதற்குப் பெர் மாங்கனேட்டு, குரோமிக் அமிலம், நைட்ரிக் அமிலம் போன்ற தீவிர ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் வேண்டியிருக்கின்றன. கீட்டோன்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் உறும்பொழுது கார்பனில் தொகுதியை அடுத்துள்ள கரி அணு வுடன் உள்ள பிணைப்பு பிளவுறுகிறது. கீட்டோனிலுள்ளதைக் காட்டி

லும் குறைந்த எண்ணிக்கையான கரியணுக்கள் கொண்ட அமிலங்களே உண்டாகின்றன.

$$R-CO-CH_2-R' \xrightarrow{O} R-COOH+HO-CO-R'$$

அமில ஆக்சிஜன் ஏற்றிகளுடன் வினைப்படும் பொழுது சீர்மையில் கீட்டோன்களில் (unsymmetrical ketones) கார்பானில் தொகுதியை அடுத்துள்ள கரியணுக்கள் இரண்டனுள்ளும் குறைவான ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள கரியணு ஆக்சிஜன் ஏற்றப் படுகிறது.

$$CH_3-CO \,\vdots\, CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{(பெருமளவு)}}{CH_3COOH} + HO-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH_3$$

$$CH_3-CO \,\vdots\, CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3\cdot COOH + OC(CH_3)_2$$

$$O=C{<}^{CH_3}_{CH_3}$$ மீண்டும் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் உறுகிறது.

கார்பானில் தொகுதியின் இருபுறமும் மெத்திலீன் தொகுதியிருக்கு மாயின் எல்லா விதமான விளைபொருளும் உண்டாகும்.

$$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3 \begin{cases} \nearrow CH_3-CH_2-COOH + CH_2-CH_2-COOH \\ \searrow CH_3-COOH + CH_3-CH_2-CH_2-COOH \end{cases}$$

பொதுவாக அமில வகை ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் மூலம் பெருமளவில் நடைபெறும் வினையில் சிறிய அல்க்கைல் தொகுதியுடன் கார்பானில் தொகுதி தங்கிவிடுகிறது. எனினும், மேற்கண்ட வினையிற்போன்ற வற்றில் ஏற்படும் இரண்டுவகை விளைபொருள்களின் அணிகளின் வீதம் ஆக்சிஜன் ஏற்றியையும் வெப்ப நிலையையும் பொறுத்தது.

சாதாரண வெப்ப நிலையில் செலினியம் ஈராக்சைடு (Selenium dioxide) ஆல்டிஹைடுகளையும் கார்பானில் தொகுதிக்கு அயலில் மெத்திலீன் தொகுதியைக் கொண்டுள்ள கீட்டோன்களையும் ஆக்சிஜன் ஏற்றுகிறது. இதனால் α-இரு கார்பானில் (α-dicarbonyl) சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது.

$$CH_3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}H \longrightarrow H-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-H$$

கிளையாக்சால்
(glyoxal)

$$CH_3-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-H$$

மீதைல் கிளையாக்சால்
(methyl glyoxal)

$$CH_3-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-CH_2.CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-CH_3$$

ஈர்அசெட்டைல் (diacetyl)

$$R-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-CH_2-R' \longrightarrow R-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-R'$$

செலினியம் ஈராக்சைடு இந்த வினையில் செலினியமாகக் குறைகிறது. இரு கார்பானில் சேர்மம் மேலும் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைவதில்லை.

6. ஆக்சிஜன் குறைப்பு வினைகள்

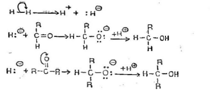
(i) வினையூட்டு பொருள் மூலம் ஆக்சிஜன் இறக்கம் : (Catalytic reduction) : பொருத்தமான வினையூக்கும் உலோகம் (பிளாட்டினம், பல்லேடியம் அல்லது நிக்கல்) உடனிருக்க மூலக்கூறு நிலையிலுள்ள ஹைட்ரஜனுடன் ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் வினைபுரிந்து ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன. ஆல்டிஹைடுகள் ஒரிணைய ஆல்கஹாலையும், கீட்டோன்கள் ஈரிணைய ஆல்கஹாலையும் கொடுக்கின்றன. இந்த வினையை (தண்ணீரில் அல்லது ஆல்கஹாலில் கரைந்த) கரைசல் நிலையிலேயே ரானே நிக்கலைப் (Raney nickel) பயன்படுத்தி அழுத்த நிலையில் ஹைட்ரஜனைச் செலுத்துவதன்மூலம் நிகழ்த்தலாம்.

$$R-\underset{\substack{|\\H}}{C}=O \xrightarrow{[H]} R-\overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\H}}{C}}-O-H$$

$$R-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-R' \xrightarrow{[H]} R-\overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\OH}}{C}}-R'$$

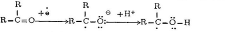
வினைவழி : உலோகங்கள் ஹைட்ரஜன் மூலக் கூறிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை முனை கொண்டனவாகச் செய்கின்றன. இதனால்

ஹைட்ரைடு நேர் அயனி (hydride anion) உண்டாகிறது. இது கார்பானில் கரியணுவுடன் சேர்கிறது.

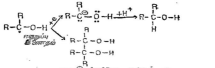


(ii) ஹைட்ரஜன் வெளியிடுபவை மூலம் இறக்கம் : துத்த நாகம்—அசெட்டிக் அமிலம், சோடியம்—நீர் (சோடியமும் நீர் கலந்த பென்சீனும்) சோடியம்—ஆல்கஹால், துத்தநாகத்தூள்—ஆல்கஹாலில் கரைந்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு ஆகியவை மூலமும் ஆக்சிஜன் இறக்கத்தை உண்டுபண்ணலாம். இவற்றில் பிறவிநிலை ஹைட்ரஜன் (nacent hydrogen) உண்டாகும். இவற்றின் மூலம் ஆல்டிஹைடுகள் ஓரிணைய ஆல்க்கஹால்களாகவும் கீட்டோன்கள் ஈரிணைய ஆல்கஹால் களாகவும் ஆக்சிஜன் இறக்கமடைகின்றன. இவ் வினையில் இரண்டு ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகள் இணைவதன் மூலம் கிளைக்கால்களும் உண்டாகின்றன.

வினைவழி : இந்த வினையில் இயங்கு உறுப்புகள் (free radicals) இடைவழிப் பொருள்களாக ஏற்படுவதாகக் கருதப்படுகிறது.

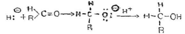


இயங்கு உறுப்பு அயனி
(free radical ion)



ஒரு இருமூவிணைய ஆல்க்கஹால்
(a ditertiary alcohol)
பினக்கால் (pinacol)

(iii) ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகள்மூலம் : (a) சோடியம் ஹைட்ரைடு NaH, ஈதரில் கரைந்த லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு (lithium aluminium hydride) $LiAlH_4$ ஈதைல் ஆல்கஹாலில் கரைந்த சோடியம் போரோ ஹைட்ரைடு (sodium boro hydride) $NaBH_4$ ஆகியவற்றின் மூலம் ஆக்சிஜன் இறக்கம் பெற ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றன. இங்கு லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு ஆனது ஹைட்ரைடு நேர் அயனியைக் கொடுப்பதாகக் கருதலாம். சோடியம் ஹைட்ரைடும் ஹைட்ரைடு நேர் அயனியைக் கொடுப்பதாகக் கருதலாம்.



இந்த வினைப்பொருள்கள் ஒலிஃபைன் வகை இரட்டைப் பிணைப்பைப் பாதிப்பதில்லை. குரோட்டானல் டிஹைடை (crotonaldehyde) சோடியம் போரோ ஹைட்ரைடு மூலம் குரோட்டைல் ஆல்கஹாலாக மாற்றலாம்.

$$CH_3-CH=CH-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{NaBH_4} CH_3-CH=CH-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

குரோட்டானல்டிஹைடு | குரோடைல் ஆல்கஹால் (crotyl alcohol)

(b) **மீர்வின்—போண்டார்ஃப் வெர்லி முறை** (Meerwin-Pondorf-Verley Method, 1925—1926): ஐசோப் புரோப்பைல் ஆல்கஹாலில் ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் ஐசோப் புரோப் பாக்சைடுடன் கொதிக்கவைப்பதன் மூலம் தத்தமக்குரிய ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$R-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=O+CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-OH \rightleftharpoons R-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-O-H+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=O$$

இந்த ஆக்சிஜன் இறக்க வினைப்பொருள் கார்பானில் தொகுதியை மட்டும் பாதிக்கும் இயல்புடையது. எனவே, ஆக்சிஜனிறக்கமுறும் (ஒலிஃபைன் இரட்டைப் பிணைப்பு, நைட்ரோ தொகுதி போன்ற) வேறு தொகுதிகளையும் கொண்ட ஆல்டிஹைடுகளையும் கீட்டோன்களையும் இந்த வினைப்பொருளைக் கொண்டு ஆல்கஹாலாக மாற்றலாம்.

(c) கிளெம்மென்சென் முறை (Clemmensen's Method 1913) : துத்தநாக ரசக்கட்டும் அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமுங்கொண்டு ஆவிமீளக் கொதிக்க வைக்கும்பொழுது ஆல்டிஹைடு கீட்டோன் ஆகிய வற்றிலுள்ள கார்பானில் தொகுதி மெத்திலீன் தொகுதியாக இறக்க மடைகிறது. இந்த முறை ஆல்டிஹைடைக் காட்டிலும் கீட்டோனுக்குச் சிறப்பாக அமைகிறது.

$$R-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=O \rightarrow R-CH_3$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH2$$

(d) உல்ஃப்-கிஷ்னர் ஆக்சிஜன் இறக்கம் (Wolff-Kishner reduction 1912) : ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் ஆகியவற்றிலுள்ள கார் பானில் தொகுதியை மெத்திலீன் தொகுதியாக மாற்றுவதற்கு இவற்றின் ஹைட்ரசோனையோ (அல்லது அரைக் கார்பசோனையோ) ஈதாக்சை டுடன் 180°C வெப்பநிலைக்குச் சூடாக்கவேண்டும்.

$$R-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}=N-NH_2 \rightarrow R-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}H_2 + N_2\uparrow$$

இதனினும் திருந்திய முறை ஹுவாங்—மின்லோன் (Huang-Minlon 1946) முறையாகும். இந்த முறையில் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனை ஹைட்ரசீன் நீரேற்றியுடனும் (hydrozine hydrate) $(NH_2-NH_3)^+ OH^-$ மூன்று சமமான எடை சோடியம் அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் எத்திலீன் கிளைக்காலில் 180° – 200° வெப்பநிலைக்குச் சூடாக்குவதாகும். இந்த முறையில் கிளமென்சென் முறையில் கிடைப்பதைக் காட்டிலும் விளைச்சல் அதிகம்.

7. ஹாலோஜென் பதிலீட்டு வினைகள்

ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனிலுள்ள ∝-ஹைட்ரஜன் அணுவை ஹாலோஜெனைக்கொண்டு எளிதில் பதிலீடு செய்யலாம். கண்ணீர்க் குண்டாக உபயோகப்படுத்தும் 1– புரோமோ அசெட்டோன், புரோ மினை அசெட்டோனில் கரைப்பதன்மூலம் பெறப்படுகிறது.

$$CH_3 \rightarrow \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + Br_2 \rightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + HBr$$

α-கரியணுவுக்கும் கார்பனைல் தொகுதிக்கும் இடையிலுள்ள தூண்டு விளைவு (inductive effect) ஹாலோஜென் பதிலீட்டு வினைக்குத் துணைசெய்கிறது.

ஹாலோஜென் பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஆல்டிஹைடில் முக்குளோரோ அசெட்டால்டிஹைடு (trichloro acetaldehyde) முக்கியமானது. இதற்குக் குளோரல் (chloral) என்று பெயர். குளோரின் ஈதைல் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரியும்போது இப் பொருள் உண்டாவதை லீபிக் 1832-ல் கண்டறிந்தார்.

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{Cl_2} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H-OH$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H-OH \xrightarrow{-HCl} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O+HCl$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{(குளோரல்)}}{CCl_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H}$$

குளோரல் எண்ணெய்போன்ற திரவம்; மூக்கைத் துளைக்கும் காரநெடி கொண்டது. இது நீரோடு சேர்ந்து நீர்ப்பொருளை (hydrate) உண்டாக்குகிறது.

$$CCl_3-CHO+H_2O \longrightarrow CCl_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

இது டோலனின் வினைப்பொருளையும் (Tollen's reagent) ஃபேலிங் கரைசலையும் (Fehling's solution) குறைக்கிறது. ஷிஃப் வினைப்பொருளை (Schiff's reagent) சிவப்பாக்குவதில்லை.

குளோரோஃபாரத்தைத் தயாரிக்கவும் (chloroform) மருத்துவத் திலும் இது உபயோகப்படுகிறது.

$$CCl_3-CHO+NaOH \rightarrow H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-ONa+CHCl_3$$

புரோமால் (bromol) (முப்புரோமோ அசெட்டால்டிஹைடு) பாரால்டிஹைடும் (paraldehyde) புரோமினும் வினைபுரியும்போது உண்டாகிறது.

$$(CH_3-CHO)_3+9Br_2 \rightarrow 3CBr_3-CHO+9HBr$$

ஹாலோஃபார்ம் வினை (Haloform reaction)

விளாவிய காரங்களின் முன்னிலையில் அசெட்டால்டிஹைடு ஆனது குளோரின், புரோமின் அல்லது அயோடின் ஆகியவைகளுடன் வினை புரிந்து முறையே குளோரோஃபார்ம், புரோமோஃபார்ம், அயோடோஃபார்ம் ஆகியவைகளை உண்டுபண்ணுகின்றது. இந்த வினைக்கு ஹாலோஃபார்ம் வினை என்று பெயர். அசெட்டோனும் அயோடினுடன் காரத்தின் முன்னிலையில் இந்த வினையை உண்டுபண்ணுகிறது.

$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3+3I_2 \rightarrow CI_3-CO-CH_3+3HI$$

$$CI_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3+NaOH \rightarrow CHI_3+CH_3COONa$$

அசெட்டால்டிஹைடிலிருந்தும் அசெட்டோனிலிருந்தும் இந்த வினை நிகழ்வதிலிருந்து, இந்த வினை நிகழ கார்பனைல் தொகுதியோடு ஒட்டியுள்ள கரியணு மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்டிருக்க வேண்டும் என்பது புலப்படுகிறது. அசெட்டால்டிஹைடும் அசெட்டோனும் CH_3-CO தொகுதியைக் கொண்டுள்ளன. இந்தத் தொகுதியைக் கொண்டுள்ள மற்றைப் பொருள்களும் இந்த ஹாலோஃபார்ம் **(haloform)** வினையைக் கொடுக்கின்றன.

$$R-\underset{\underset{\large OH}{|}}{\overset{\overset{\large H}{|}}{C}}-CH_3$$

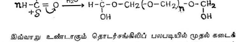
மேலே உள்ள வகையைச் சேர்ந்த ஆல்கஹால்களும் காரத்தின் முன்னிலையில் ஹாலோஜெனுடன் சேர்ந்து ஹாலோஃபார்ம் வினையை உண்டுபண்ணுகின்றன. இவ்வகைப்பட்ட பொருள்கள் முதலில் ஹாலோஜெனால் கார்பனைல் பொருளாக ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைகின்றன.

அயோடோஃபார்ம் **(iodoform)** மஞ்சள் நிறங்கொண்ட படிகத் திண்மம். தனக்கே உரித்தான மணங்கொண்டதாதலால் இச் சோதனையைக் கொண்டு மீதைல் கீட்டோனையும் ஈரிணைய கார்பினோல்களையும் கண்டறியலாம்.

காட்டாக 2-பென்ட்டனோன் அயோடோஃபார்ம் வினையைக் கொடுக்கிறது. ஆனால், 3-பென்ட்டனோன் (3-pentanone) அயோடோஃபார்ம் வினையைக் கொடுப்பதில்லை.

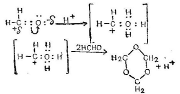
ஆல்டிஹைடுகளின் பலபடியாதல் வினைகள் (Polymerisation of aldehydes) :

ஆல்டிஹைடுகளின் பல மூலக்கூறுகள் ஒட்டுச் சேர்ந்து பல மூலக்கூறு எடைகொண்ட பல படிகளைக் (polymers) கொடுக்கின்றன. இந்த வினையை ஒட்டுச் சேர்ப்பு வினையாகக்கொள்ளலாம். இவ் வினையில் ஆல்டிஹைடுகளிலுள்ள முனையாக்கப்பட்ட கார்பனைல் தொகுதிகள் ஒன்றோடொன்று ஒட்டுச்சேர்கின்றன. இச் சேர்ப்பில் கரியணுவும் ஆக்சிஜன் அணுவும் மாறி மாறி இணையும். இவ்வாறு உண்டான பலபடிகள் (polymers) நீண்ட தொடர்சங்கிலியாகவோ அல்லது அடைபட்ட வளையங்களாகவோ இருக்கும். 37% ஃபார்மலின் கரைசல் நீராவியால் ஆவியாக்கப்படும்போது ஃபாரா பார்மால்டிஹைடு (paraformaldehyde) என்று சொல்லப்படும் தொடர்சங்கிலிப் பலபடி (linear polymer) உண்டாகிறது.



இவ்வாறு உண்டாகும் தொடர்சங்கிலிப் பலபடியில் முதல் கடைக் கரியணுக்களின் பிணைதிறன் (valency) முழுமையாக்கப்படாததால் ஹைட்ரஜன் அயனியும் ஹைட்ராக்சைடு அயனியும் சேர்ந்து பிணைதிறனைப் பூர்த்தி செய்கின்றன. தொடர்சங்கிலிப் பலபடியிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை 6-லிருந்து 100 வரை வேறுபடுகிறது.

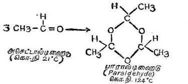
கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஃபார்மால்டிஹைடு வளைய முப் பலபடியைக் (cyclic polymer) கொடுக்கிறது. இதற்குச் சீர்மை மூவாக்சேன் (symmetrical trioxane) என்று பெயர்.



வளைய நாற்படிச் சேர்க்கைப் பொருளையும் (cyclic tetramer) உண்டுபண்ணும். இந்தப் பலபடிச் சேர்மங்களை புன்சன் சுடரில்

வெப்பப்படுத்துவதன்மூலம் தனி மூலக்கூறுக்கலாம். இம் முறையில் நீரற்ற ஃபார்மால்டிஹைடு, ஃபாரா ஃபார்மால்டிஹைடைச் சூடாக்குவதி னின்றும் பெறப்படுகிறது.

மிகச் சிறிதளவு கந்தக அமிலத்தின் முன்னிலையில் அசெட்டால் டிஹைடு முப்படியாகி வளைய முக்கூட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதற்குப் பாரால்டிஹைடு என்று பெயர்.



பாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் வினை

ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் பாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரை டுடன் (phosphorus penta chloride) வினைபுரியும்போது, கார்பனைல் தொகுதியிலுள்ள ஆக்சிஜன் அணு இரண்டு குளோரின் அணுக்களால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. காட்டாகப் புரோப்பியனால் டிஹைடு 1 : 1 - இரு குளோரோ புரோப்பேனையும், அசெட்டோன் ஆனது 2 : 2 - இரு குளோரோ புரோப்பேனையும் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3-CH_2-CHO+PCl_5 \rightarrow CH_3.CH_2.CHCl_2+POCl_3$$

$$CH_3-CO-CH_3+PCl_5 \rightarrow CH_3-CCl_2-CH_3+POCl_3$$

ஆல்டிஹைடுகளைக் கீட்டோன்களினின்றும் வேறுபடுத்தல்

ஆல்டிஹைடுகள்	கீட்டோன்கள்
1. டோலனின் வினைப்பொருளை யும் ஃபேலிங் கரைசலையும் குறைக்கும்.	குறைப்பதில்லை.
2. எளிதில் ஆக்சிஜன் ஏற்ற மடைந்து கரியணுவின் எண்ணிக்கையில் எவ்வித மாறுதலுமில்லாத அமிலமா கின்றன.	ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் அமில மாகின்றன. ஆனால், கரியணு வின் எண்ணிக்கை கீட்டோனி லுள்ளதைக் காட்டிலும் குறை வாகவே இருக்கும்.

ஆல்டிஹைடுகள்	கீட்டோன்கள்
3. ஷிஃப் வினைப் பொருளை (Schiff's reagent) ஆல்டிஹைடுகள் சிவப்பு நிறமாக்குகின்றன. 'பூச்சீன்' (fuchsine) அல்லது 'மெசன்டா' (magenta) எனப் பெறும் பாரா ரோசலின் (para-rosaline) சிவப்புச் சாயத்தைக் கந்தக டைஆக்ஸைடைக்கொண்டு நிறத்தை அகற்றுவதன்மூலம் ஷிஃப் வினைப்பொருள்கள் உண்டாகின்றன.	கீட்டோன்கள் சிவப்பு நிறமாக்குவதில்லை.
4. சூடான சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலின் முன்னிலையில் α - ஹைட்ரஜன் அணுக்கொண்ட ஆல்டிஹைடுகள் ஆல்டால் வினையால் ஆல்டிஹைடு பிசினைக் (aldehyde resins) கொடுக்கின்றன.	ஆல்டால் வினையை உண்டு பண்ணினாலும் பிசினைக் கொடுப்பதில்லை.
5. அமோனியாவுடன் சேர்ந்து ஆல்டிஹைடு அமோனியாச் சேர்க்கைப் பொருளைக் கொடுக்கின்றன.	சேர்க்கைப் பொருளை உண்டு பண்ணுவதில்லை.
6. பலபடியாகின்றன.	பலபடியாவதில்லை.
7. வினைக் கிளர்ச்சி (reactivity) அதிகம். கீட்டோன்களைக் காட்டிலும் எளிதில் சோடியம் பைசல்ஃபைட் கூட்டுச் சேர்க்கையை உண்டு பண்ணும்.	

ஃபார்மால்டிஹைடு (Formaldehyde)
மெத்தனயால் (Methanal)

ஃபார்மால்டிஹைடு வாயு மண்டலத்திலும், புகையிலும், கரிப்புகையிலும் மிகச் சிறிதளவு காணப்படுகிறது.

தயாரிக்கும் முறை

300°C-க்குக் காய்ச்சப்பட்ட செப்பு உலோகத்தின்மீது மீதைல் ஆல்கஹால் ஆவியைச் செலுத்தும்போது, ஃபார்மால்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$$

பெருமளவில் தயாரிக்க, ஆல்கஹால் ஆவி காற்றுடன் கலந்து 300—360°C-க்குக் காய்ச்சப்பட்ட செப்புமீது செலுத்தப்படுகிறது.

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$

ஆல்கஹால் ஆவியும் காற்றும் தேவையான அளவே கலக்கப்பட வேண்டும்; காற்றினளவு அதிகமாயின் ஃபார்மால்டிஹைடு ஃபார்மிக் அமிலமாக ஆக்சிஜன் ஏற்றமடையும்.

வெளிவரும் வாயுவைக் குளிரவைக்க, ஃபார்மால்டிஹைடு, மீதைல் ஆல்கஹால், நீர் ஆகியவற்றின் கலவை உண்டாகிறது. இக் கலவையிலிருந்து, பெருவாரியான ஆல்கஹால் காய்ச்சி வடித்துப் (distillation) பிரிக்கப்படுகிறது. எஞ்சியுள்ள நீரும், மீதைல் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்துள்ள ஃபார்மால்டிஹைடு ஃபார்மலின் (formalin) என அழைக்கப்படுகிறது. (ஃபார்மால்டிஹைடு 40%, நீர் 52%, மீதைல் ஆல்கஹால் 8%)

இயல்புகள்

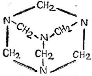
ஃபார்மால்டிஹைடு ஒரு நிறமற்ற வாயு; கொ. நி. –21°C. மூக்கைத் துளைக்கும் காரநெடி (penetrating odour) கொண்டது; நீரில் எளிதில் கரையும்.

வேதி இயல்புகளில், ஃபார்மால்டிஹைடு மற்ற ஆல்டிஹைடுகளை ஒத்திருக்கிறது. ஃபார்மால்டிஹைடு அல்க்கைல் தொகுதியைக் கொண்டிராத ஓர் ஆல்டிஹைடு. இவ்வால்டிஹைடு கீழே கொடுக்கப்பட்ட சிறப்பு வினைகளைக் கொடுக்கிறது.

(1) **அம்மோனியாவுடன் வினை :** அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து கூட்டுப்பொருளை விளைவிப்பதில்லை; அம்மோனியாவுடன் குறுகி,

'யுரோட்ரோப்பின்' என்று சொல்லப்பெறும் அறு மெத்திலீன் நால மின் என்ற பொருளை விளைவிக்கிறது.

$$6CH_2O + 4NH_3 \rightarrow 6H_2O + (CH_2)_6N_4$$



யுரோட்ரோப்பின்
(Urotropine)

(2) பலபடியாதல் வினை : ஃபார்மால்டிஹைடு பலவகைப்பட்ட பலபடிச் சேர்மங்களை விளைவிக்கின்றது. ஃபார்மலின் ஆவியாக்கப்படும் பொழுது வெண்மையான பாராஃபார்மால்டிஹைடு $(CH_2O)_nH_2O$ திண்மம் உண்டாகிறது; இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு இன்னும் சரியாகக் கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை.

(3) மூவாக்சி மெத்திலீன் : ஃபார்மால்டிஹைடின் ஆவியை ஒரு சில குறிப்பிட்ட சூழ்நிலையில் குளிரச்செய்ய $[(CH_2O)_3]$ மூவாக்சி மெதிலீன் உண்டாகிறது. இது வெண்மையான படிகத் திண்மம். இது வளைய வடிவமைப்புக் கொண்டதாகக் கருதப்படுகிறது.

(4) ஃபீனாலுடன் குறுக்கம் : ஃபார்மால்டிஹைடு ஃபீனாலுடன் சேர்ந்து குறுகி பேக்கலைட் (bakelite) என்ற பிளாஸ்டிக் பொருளைக் கொடுக்கிறது; வெப்ப அழுத்தத்திற்குத் தக்கவாறு இறுகும் தன்மை யது. அவை உருகக்கூடும்; ஆனால் வெப்பம், அழுத்தம் ஆகியவற்றின் காரணமாக அவை உறுதியாகவும், உருகாத் தன்மையுடையனவாகவும் ஆகின்றன. இவை மின்காப்புகள் செய்யவும், வீட்டுச் சாமான்கள், பொம்மைகள் செய்யவும் பயன்படுகின்றன.

உபயோகங்கள் : இஃது ஒரு சிறந்த கிருமி கொல்லி. இது பூச்சி கொல்லியாகவும், (insecticide), புரை தடுப்பானாகவும் (antiseptic), தொற்றுத் தடுப்பானாகவும் (disinfectant) பயன்படுகிறது.

புரோட்டீனை இறுகவைக்க வல்லதாதலால், உயிரியல் பொருள்களைப் பக்குவப்படுத்தவும், தோல் பதனிடவும் பயன்படுகிறது; ஃபார்மலின் சாயங்கள் தயாரிக்கவும், கண்ணாடிகள் செய்யவும், ஆக்சிஜன் குறைப் பானாகவும் பயன்படுகிறது. ஃபீனாலோடு சேர்ந்து பிளாஸ்டிக் தயாரிக்

கப் பயன்படுகிறது. யுரோட்ரோப்பின் (urotropine) தயாரிக்கவும், சைக்லோனைட் (cyclonite) தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

கண்டறியும் சோதனைகள்

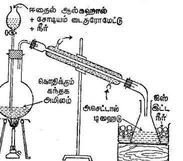
(1) ஃபார்மால்டிஹைடு ஃபேலிங் கரைசலையும், டோலனின் வினைப் பொருளையும் குறைக்கிறது.

(2) பைரோகலால் (pyrogallol) கரைசலில் சிறிதளவு ஃபார்மால்டிஹைடையும், செறிந்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் சேர்க்க, உண்டாகும் வெண் வீழ்படிவு சிவப்பாகவும் இளஞ்சிவப்பாகவும் மாறுகிறது.

அசெட்டால்டிஹைடு (Acetaldehyde): ஈதைல் ஆல்கஹாலின் முதற்படி ஆக்சிஜன் ஏற்றச் சேர்மம் அசெட்டால்டிஹைடு, பழங்களில் காணப்படுகிறது; நொதித்தலின்போது உடன் பொருளாக உண்டாகிறது. ஷீலே (Scheele) 1774ஆம் ஆண்டு ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றித் தயாரித்தார்.

சோதனைச்சாலைத் தயாரிப்பு முறை: டைக்குரோமேட், அடர் கந்தக அமிலங்கொண்டு ஈதைல் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதன் மூலம் சோதனைச்சாலையில் அசெட்டால்டிஹைடு தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_3CH_2OH + [O] \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$



படம் 6

60 கிராம் அடர் கந்தக அமிலத்தையும், 100 கிராம் நீரையும் ஒரு தட்டை அடிக் குடுவையில் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். குடுவையின் வாயை இரு துளைத் தக்கையால் அடைக்கவேண்டும். ஒரு துளை வழியாக ஒரு குழாயைக் கொண்ட புனல் செருகப்பட்டுள்ளது. மற்றத் துளையின் வழியாக ஒரு விடுசூழல் ஆவி மீட்புக் கலத்தோடு பொருத்தப்பட்டுள்ளது. ஆவி மீட்புக்கலம் விடுசூழல்மூலம் பெறுகலத்திற்குள் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. சுத்தி செய்யப்பட்ட ஆல்கஹால் (60 கிராம்) புனல் வழியாகக் குடுவைக்குள் விடப்படவேண்டும்.

முதலில் குடுவையைச் சிறிது வெப்பப்படுத்த, வினை தொடங்கி ஆல்டிஹைடு ஆவியும், நீராவியும், ஆல்கஹால் ஆவியும் பெறுகலத்தில் குளிர்கிறது. கால்சியம் குளோரைடைக் கொண்டு பெருவாரியான நீரும் ஆல்கஹாலும் நீக்கப்படுகின்றன. காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் தூய்மையான அசெட்டால்டிஹைடு பெறப்படுகிறது.

மிகத் தூய்மையான அசெட்டால்டிஹைடைப் பெற, அம்மோனியா வுடன் சேர்த்து, ஆல்டிஹைடு அம்மோனியா உண்டாக்கப்படுகிறது. ஆல்டிஹைடு அம்மோனியா வெண்மையான திண்மம். இதை வடி கட்டல்மூலம் பிரித்தெடுத்து, விளாவிய கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்துக் குளிர்விக்கத் தூய்மையான அசெட்டால்டிஹைடு உண்டாகிறது.

தொழில்முறைத் தயாரிப்பு: அசெட்டிலீனிலிருந்தும், ஈதைல் ஆல்கஹாலிலிருந்தும் தொழில் முறையில் அசெட்டால்டிஹைடு தயாரிக்கப்படுகிறது.

அசெட்டிலீனிலிருந்து, அசெட்டிலீன் வாயுவை, கந்தக அமிலமும் மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டும் உள்ள நீரில் செலுத்த அசெட்டால்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$C_2H_2 + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3-CHO$$

தூய்மையான அசெட்டிலீன், அதிக அழுத்த நிலையில் வினைக் கலத்திலுள்ள 25 சதவிகித மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டுக் கரைசல் கலக்கப்பட்ட கந்தக அமிலத்தில் செலுத்தப்படுகிறது. மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டு பாதரசமாகக் குறைக்கப்படுகிறது. பாதரசம் வினைக்கலத்திலிருந்து அப்போதைக்கப்போது பிரிக்கப்பட்டு மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டாக மாற்றப்படுகிறது. வினைக்கலத்திலிருந்து வெளிப்படும் வினைக்குட்படாத அசெட்டிலீன் ஆவியும் அசெட்டால்டிஹைடு ஆவியும் நீரில் செலுத்தப்படுகின்றன. நீரில் கரைந்த அசெட்டால்டிஹைடு காய்ச்சுவதன் மூலம் செறிவாக்கப்படுகிறது.

ஈதைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து: ஈதைல் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதன் மூலம் அசெட்டால்டிஹைடு தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_3-CH_2OH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3-CHO+H_2O$$

வெள்ளிக்கம்பி வலையில் வினையூக்கியாக உள்ள வினைக்கலத்தில் வெப்பப்படுத்தப்பட்ட காற்றும் ஆல்கஹால் ஆவியும் செலுத்தப்படுகிறது. வினைவெப்பநிலை 550°C—600°C. வெளிவரும் வாயு அசெட்டால்டிஹைடையும் ஈதைல் ஆல்கஹாலையும் கொண்டுள்ளது. இந்தக் கலவையிலிருந்து ஆல்டிஹைடு தூய்மையாக்கும் காலம் (**refining column**) மூலமாக 99% தூய்மையாக்கப்படுகிறது.

வேதி இயல்புகள்: அசெட்டால்டிஹைடு நிறமற்ற, ஆவியாகக் கூடிய ஒரு திரவம். இதன் கொதிநிலை 21°C. இதற்கு மூக்கைத் துளைக்கும் காரநெடி உண்டு. ஆனல், இதன் நீர்க் கரைசல் ஓர் இனிய மணத்தைக் கொண்டுள்ளது. அசெட்டால்டிஹைடு நீரிலும், ஆல்கஹாலிலும், ஈதரிலும் எல்லா அளவுகளிலும் கரையும் தன்மையுடையது.

ஆல்டிஹைடுகள் வகைக்கு இதனை ஒரு குறிப்பிடத்தக்க முன் மாதிரியாகக் கொள்ளலாம். இது CH_3CO-தொகுதியைக் கொண்டுள்ளதால், ஈதைல் ஆல்கஹாலைப்போன்று ஹாலோஃபார்ம் வினையைப் புரிகின்றது.

அசெட்டால்டிஹைடின் பலபடியாகும் பண்பு: அசெட்டால்டிஹைடு கீழ்க்கண்ட பலபடிகளைத் தருகின்றது.

(அ) பாரால்டிஹைடு (**Paraldehyde**): ஒரு சொட்டு கந்தக அமிலத்துடன் சூடுசெய்யும்பொழுது அசெட்டால்டிஹைடு பலபடியாக மாறி, பாரால்டிஹைடு $(CH_3CHO)_3$ உண்டாகிறது. இஃது ஒரு நிறமற்ற இனிமையான மணம் கொண்ட திரவம் ஆகும். இதன் கொதிநிலை 124°C. இஃது ஆல்டிஹைடுகளின் எல்லாக் குறிப்பிடத்தக்க இயல்புகளினின்றும் வேறுபடுகிறது.

(ஆ) மெட்டால்டிஹைடு (**Metaldehyde**): அசெட்டால்டிஹைடை மிகத் தாழ்வான வெப்பநிலையில், விளாவிய அமிலத்துடன் சூடுசெய்யும்பொழுது இது மற்றொரு பலபடியினைக் கொடுக்கிறது. இது மெட்டால்டிஹைடு ஆகும். இஃது $(CH_3\ CHO)_4$ என்ற மூலக்கூறு வாய்பாட்டினைக் கொண்டது. மெட்டால்டிஹைடு ஒரு வெண்மையான, படிக வடிவங்கொண்ட திடப்பொருள். நீரில் கரையாது. இது சாதாரணமாக 'மெட்டா' எனக் கூறப்படுகிறது. இதனை ஓர் எரிபொருளாகப் பயன்படுத்துகிருர்கள்.

பயன்கள்: அசெட்டால்டிஹைடை மருந்துகள் தயாரிப்பதிலும், சாயங்கள் தயாரிப்பதிலும் உபயோகப்படுத்துகிருர்கள். அசெட்டிலீனி

லிருந்து அசெட்டிக் அமிலம் தயாரிக்கும்பொழுது அசெட்டால்டிஹைடு ஓர் இடைப்பொருளாகக் கிடைக்கின்றது. பாரால்டிஹைடு மருத்துவத் துறையில் ஒரு மயக்கம் தரும் பொருளாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

சோதனைகள்

(i) அயோடோஃபார்ம் சோதனை: அயோடின், சோடியம் கார்பனேட் ஆகியவற்றுடன் இஃது அயோடோஃபார்மை உண்டாக்குகிறது.

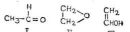
(ii) நைட்ரோ புருஸ்ஸைடு (nitro prusside) சோதனை: அசெட்டால்டிஹைடு அதிகமான சோடாக் காரம் கொண்ட சோடியம் நைட்ரோ புருஸ்ஸைடுடன் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

இச் சோதனைகள் ஃபார்மால்டிஹைடினால் கொடுக்கப்படுவதில்லை. இதைத் தவிர ஃபார்மால்டிஹைடு சோடாக் காரத்துடன் 'ஆல்டிஹைடு ரெஸினை'யும் கொடுப்பதில்லை.

வடிவம்

(i) அசெட்டால்டிஹைடின் மூலக்கூறு வாய்பாடு C_2H_4O ஆகும்.

(ii) இதனால் அசெட்டால்டிஹைடு கீழ்க்கண்ட மூன்று வகையான வடிவங்களைக் கொண்டிருக்கலாம்.



I II III

(iii) சோடியம் உலோகத்துடன் இது ஹைட்ரஜனைக் கொடுப்பதில்லை. இதனின்றும் அசெட்டால்டிஹைடில் $-OH$ தொகுதி இல்லை என்று அறியலாம். இதனால் IIIஆம் வாய்பாடு பொருந்தாது எனலாம்.

(iv) IIஆம் வாய்பாட்டினைக் கொண்ட ஒரு கூட்டுப்பொருள் அடைபட்ட (saturated) தன்மை உடையது. ஆதலின், இது மேன்மேலும் சேர்க்கைவினை (addition reaction) புரியும் தன்மை அற்றது. ஆகவே, மேற்கண்ட வடிவம் அசெட்டால்டிஹைடிற்குப் பொருந்தாது.

(v) அசெட்டால்டிஹைடு, ஃபார்மால்டிஹைடை ஒத்திருக்கின்றது. இதனை I என்ற வாய்பாட்டின்மூலமே அறியலாம்.

$$\underset{}{H-\overset{\overset{\large H}{|}}{C}=O}; \qquad CH_3-\overset{\overset{\large H}{|}}{C}=O$$

ஆதலால், அசெட்டால்டிஹைடு I என்ற வாய்பாட்டினைக்கொண்டுள்ளது.

(vi) ஈதைல் ஆல்கஹாலில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யும்பொழுது அசெட்டால்டிஹைடு கிடைக்கின்றது. ஆகவே, அசெட்டால்டிஹைடு CH_3- என்ற தொகுதியைத் தன்னுடைய மூலக்கூறில் கொண்டுள்ளது என அறியலாம். இதனுல் அது வடிவம் Iஐக் கொண்டுள்ளது.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} C_2H_4O \xleftarrow{H_2O} CH_3CHCl_2$$

ஈதைல் ஆல்கஹால் — அசெட்டால்டிஹைடு — எத்திலிடீன் இரு குளோரைடு

இந்தக் கூட்டுப் பொருள்களின் மூலக்கூறுகள் ஒரு CH_3- தொகுதியைக் கொண்டுள்ளன. ஆகையால், அசெட்டால்டிஹைடும் தன்னுள் CH_3- தொகுதியைக் கொண்டுள்ளது என அறியலாம்.

(vii) இவைகள் அசெட்டிலீனிலிருந்து அசெட்டால்டிஹைடு தயாரிப்பு முறையினின்றும் நிரூபிக்கப்பெற்றன.

குளோரியால் (Chloral)
முக்குளோரோ அசெட்டால்டிஹைடு
(Trichloro acetaldehyde)

ஈதைல் ஆல்கஹாலைக் குளோரின் ஏற்றுவதன்மூலம் குளோரியால் பெரும் அளவில் தயாரிக்கப்படுகிறது. குளிரச் செய்த ஈதைல் ஆல்கஹாலில் குளோரின் செலுத்தப்படுகிறது. பின்னர் 60°C வெப்ப நிலையில் குளோரின் உறிஞ்சப்படாதவரை குளோரின் செலுத்தப் படுகிறது. விளைவுப் பொருளான குளோரியால் ஆல்கஹாலேட் வெண் திண்மமாக வெளிப்படுகிறது. இது கந்தக அமிலத்தோடு சேர்த்துக் காய்ச்சப்படும்போது குளோரியால் உண்டாகிறது.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cl_2} CCl_3CH(OH)(OC_2H_5) \xrightarrow{H_2SO_4} CCl_3-CHO$$

குளோரியால் எண்ணெய் போன்ற, மூக்கைத் துளைக்கும் கார நெடியுடைய திரவம். இதன் கொதிநிலை 97°C.

இது வேதியியல்புகளில் ஆல்டிஹைடை ஒத்துள்ளது. அம்மோனியா வுடன் சேர்ந்து குளோரியால் அம்மோனியாவையும் $CCl_3CH(OH)NH_2$, ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் சேர்ந்து ஆக்சைமையும் $CCl_3CH=NOH$ உண்டுபண்ணுகிறது. அசெட்டால்டிஹைடைக் காட்டிலும் தீவிரமாக வினைமையுடையது. டோலனின் வினைப்பொருளையும் ஃபேலிங் கரைசலையும் குறைக்கும்; ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் முக்குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CCl_3\,CHO + O \rightarrow CCl_3\,COOH.$$

விளாவப்பட்ட அமிலங்களின் முன்னிலையில் பலபடியாகி மெட்டாக் குளோரால் என்று சொல்லப்பெறும் வெண்மையான திண்மப் பொருளைக் கொடுக்கிறது.

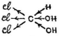
நீர்த்த காரங்களோடு சேர்த்து வெப்பப்படுத்தப்படும்போது குளோரோஃபார்மை உண்டாக்குகிறது.

$$CCl_3\ CHO + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + HCOONa.$$

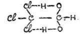
நீரோடு சேர்ந்து நிலைப்புள்ள நீரேறியை (hydrate) உண்டு பண்ணுகிறது. இதற்குக் குளோரால் நீரேறி என்று பெயர்.

இரு ஹைட்ராக்சித் தொகுதி ஒரு கரிஅணுவில் இணைந்தும் நிலைப் பாக உள்ள சில பொருள்களில் குளோரால் நீரேறியும் ஒன்று.

குளோரோலிலும் (RCX_2CHO என்ற வாய்பாடுள்ள எல்லாச் சேர்மங்களிலும்) குளோரின் அணுக்களின் தூண்டல் விளைவின் (inductive effect—I) காரணமாக ஆல்டிஹைடு கரியணு சிறிது நேர்மின்னூட்டம் (small positive charge) பெறுகிறது. இதனால் ஹைட்ராக்சில் பிரிவதை இது தடுக்கிறது. எனவே, ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் மூலம் நீர் மூலக்கூறு களையப்படுவதில்லை. வடிவம் I. மேலும், டேவிஸ் (Davies, 1940) என்பார் சிவப்புப் புறநிறநிரல் (infra red spectrum) ஆய்வுமூலம் குளோரால் ஹைட்ரேட்டில் (இது போன்ற பிறசேர்மங்களிலும்) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இருக்கிறதெனக் கூறினர். வடிவம் II $>C(OH)_2$ நிலைப்புள்ளதாக இருப்பதற்கு விளக்கம் அமைகிறது.

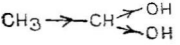


I



II

இங்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, தூண்டல் விளைவு ஆகிய இரண்டின் மூலமாக நிலைப்பு ஏற்படலாம். மேலும் அசெட்டால்டிஹைடில் இதே



போன்ற சேர்மம் ஆகிய எத்திலிடீன் கிளைக்கால் (ethylidene glycol) நிலைப்பற்றதாக இருக்கும். மீதைல் தொகுதிகள் எலெக்ட்ரான் விடுவன. எனவே, இதில் C—O பிணைப்பில் பகிரப்பட்டுள்ள எலெக்ட்ரான் ஜோடியை ஆக்சிஜன் பக்கம் தள்ளும். இதனால் ஹைட்ராக்சில் அயனி

(எதிர் மின்னூட்டம் கொண்டது) களைவதற்கு வசதியாகிறது. மேலும், இங்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்பட்டு அதனால் இந்த மூலக்கூறு நிலைப்புள்ளதாகாது.

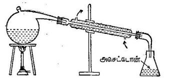
குளோரியால் வெண்மையான படிகத் திண்மம் ; உருகுநிலை 51·7° ; கொதிநிலை 98° ; தனக்கே உரித்தான நெடியைக் கொண்டுள்ளது. குளோரியாலைப் போன்றே புரோமியாலும், அயோட்யாலும் நீரேறியை உண்டுபண்ணுகின்றன.

பயன்கள் : மருத்துவத்தில் இது தூக்க மருந்தாகப் பயன்படுகிறது ; D.D.T. தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

அசெட்டோன் (Acetone)

அசெட்டோன் அல்லது இரு மீதைல் கீட்டோன் அல்லது புரோப்பனோன் கீட்டோன்வகைப் பொருள்களில் முதன்மையானதும் முக்கியமானதும் ஆகும். சிறுநீரிலும், இரத்தத்திலும் இஃது சிறிதளவு காணப்படுகிறது. மரக்கட்டைகளைக் காற்றகற்றிய சூழலில் சிதைத்து வடிக்கும்போது இஃது உண்டாகிறது.

சோதனைச் சாலையில் அசெட்டோன் தயாரிக்கும் முறை : சோதனைச் சாலையில் கால்சியம் அசெட்டேட் காய்ச்சப்படும் முறையால் அசெட்டோன் தயாரிக்கப்படுகிறது.



படம் 7

$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3.$$

50 கிராம் உலர்த்தப்பட்ட கால்சியம் அசெட்டேட்டை ஒரு வாலை வடிகுடுவையில் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். மெதுவாகக் குடுவை சூடாக்கப்படும்போது வெளிப்படும் அசெட்டோன் ஆவி குளிர்கலத்தில் திரவமாகிறது. குளிர்விக்கப்பட்ட திரவத்தைத் தெவிட்டிய சோடியம் பைசல்ஃபைட் கரைசலுடன் குலுக்க, பைசல்ஃபைட் சேர்மம் உண்டாகிறது. இச் சேர்மம் வடிகட்டப்பட்டுச் சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சப்படும்பொழுது தூய்மையான அசெட்டோன்

வெளிப்படுகிறது. இது கால்சியம் குளோரைடைக் கொண்டு உலர்த்தப்படுகிறது.

தொழில் முறையில் உண்டாக்கல்

(1) பெட்ரோலியத் தொழிலில் கிடைக்கும் உடன்பொருளான புரோப்பிலீனிலிருந்து உண்டாக்கப்படும் ஐசோப்புரோபைல் ஆல்க ஹாலை வினையூக்கி ஆக்சிஜன் ஏற்ற முறையால், தொழில்துறையில் அசெட்டோன் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$CH_3-CHOH-CH_3+[O] \longrightarrow CH_3-CO-CH_3+H_2O$$

(2) 400°C வெப்பநிலையில் அலுமினா (alumina) மீது அசெட்டிக் அமில ஆவியைச் செலுத்துவதன்மூலமும், தொழில் முறையில் அசெட்டோன் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$2CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3+H_2O+CO_2$$

(3) இரண்டாம் உலகப் போரின்போது ஜெர்மனியில் ஸ்டார்ச்சுப் பொருள்களை நொதிக்கவைத்தல்மூலமும் தயாரிக்கப்பட்டது. இவ்வாறு உண்டான நொதிதிரவத்தில் 15-20% அசெட்டோனே இருந்தது.

(4) அசெட்டிலீன் ஆவி, நீராவிக் கலவையை 400°C-க்குக் காய்ச்சப் பட்ட துத்தநாக ஆக்சைடுமேல் செலுத்துவதன் மூலமும் தயாரிக் கலாம்.

$$2C_2H_2+3H_2O \longrightarrow CH_3-CO-CH_3+2H_2+CO_2$$

(5) மரக்கட்டையைக் காற்றுப்படாமல் சிதைத்துக் காய்ச்சும்போது உண்டாகும் பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்தில் அசெட்டோன் உடன் பொருளாக விளைகிறது.

பௌதிக இயல்புகள்: அசெட்டோன் நிறமற்ற எளிதில் ஆவி யாகக்கூடிய நீர்மம். இதன் கொ.நி. 56·1°C. தனக்கே உரித்தான மணத்தைக் கொண்டது; நீருடனும், ஆல்கஹாலுடனும், ஈதருடனும் எல்லா அளவிலும் கரையும்; எளிதில் பற்றி எரியும் தன்மை கொண்டது.

வேதி இயல்புகள்: அசெட்டோனின் குறுக்க வினைகள்: சூழ் நிலைக்கேற்ப அசெட்டோன் குறுக்க வினைகளுக்குள்ளாகி நீரை இழக் கின்றது.

(1) மெசிட்டில் ஆக்சைடு உண்டாதல்

நீரற்ற ஹைட்ரஜன் குளோரைடை இதன் வழியே தெவிட்டிய கரைசல் உண்டாகும்வரை செலுத்தும்போது இரு மூலக்கூறுகள் குறுகி, நீரை இழந்து மெசிட்டில் ஆக்சைடைக் கொடுக்கின்றன.

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C=\boxed{O + H_2}CHCOCH_3 \xrightarrow{-H_2O} \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C=CHCOCH_3$$

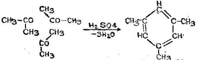
(2) ஃபோரோன் உண்டாதல்

மெசிடில் ஆக்சைடுடன் ஃபோரோனும் விளைகிறது. மெசிடில் ஆக்சைடு அசெட்டோன் மூலக்கூறுடன் குறுகி ஃபோரோனை விளைவிக்கின்றது.

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C=CHCOCH\boxed{H_2+O}=C\!<\!\frac{CH_3}{CH_3} \xrightarrow{-H_2O} \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C=CHCOCH=C\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}$$

(3) மெசிட்டிலீன் உண்டாதல்

செறிந்த கந்தக அமிலத்தோடு அசெட்டோனைச் சேர்த்துக் காய்ச்ச, மூன்று மூலக்கூறுகள் குறுகி, மூன்று நீர் மூலக்கூறுகளை இழந்து மெசிட்டிலீன் உண்டாகிறது.



மெசிட்டிலீன்
(Mesitylene)

ஹாலோஃபார்ம் வினை : அசேட்டோன் ஹாலோஃபார்ம் வினையைக் கொடுக்கிறது.

உபயோகங்கள் : ஒட்டும் பிசின்கள், நைட்ரோ செல்லுலோஸ், செலுலாய்டு ஆகியவற்றைக் கரைக்கும் சிறந்த கரைப்பானாக உபயோகப்படுகிறது. குளோரோஃபார்ம், அயோடோஃபார்ம், சல்ஃபோனல் தயாரிக்க உபயோகப்படுகிறது.

கண்டறியும் சோதனைகள்

(i) அயோடோஃபார்ம் சோதனை : பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் கலந்த அயோடின் கரைசலில் இளம் பழுப்பு நிறம் ஏற்படும்

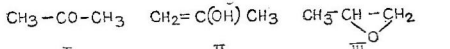
வரை அம்மோனியாவைச் சேர்த்துப் பின்னர் அசெட்டோனைச் சேர்த்துச் சூடாக்க, மஞ்சள் படிவ அயோடோஃபார்ம் உண்டாகிறது.

(ii) **நைட்ரோ புருசைடு சோதனை : (Nitro prusside test):** சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் காரமாக்கப்பட்ட அசெட்டோன் கரைசலில் நைட்ரோ புருசைடைச் சேர்க்க, சிவப்பு நிறம் உண்டாகிப் பின் மஞ்சள் நிறமாக மாறுகிறது.

(iii) டோலனின் வினைப் பொருளுடனும், ஃபேலிங் கரைசலுடனும் இது வினைப் படுவதில்லை.

வடிவமைப்பு

(i) அசெட்டோனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு C_3H_6O. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வடிவ அமைப்புகளைக் கொடுக்கலாம்.



I II III

(ii) ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தும்பொழுது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வெளிப்படுவதில்லை. ஆனால் 2, 2 இரு குளோரோ புரோப்பேன் (2, 2 - dichloro propane) உண்டாகிறது. இஃது அசெட்டோனின் மூலக்கூறில் $-OH$ தொகுதி இல்லை என்பதைக் காட்டுகிறது.

(iii) இது ஹைட்ரசோன், ஆக்சைம், ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் ஆகியவைகளைக் கொடுப்பதிலிருந்து, ஒரு $-CO-$ தொகுதியைக் கொண்டுள்ளதெனத் தெரிகிறது. ஆகவே, அசெட்டோனின் அமைப்பு I ஆகும்.

(iv) ஐசோப் புரோப்பைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை நீக்கியபின் அசெட்டோன் கிடைப்பதிலிருந்து இஃது உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

$$CH_3-CHOH-CH_3 \xrightarrow{-2H} CH_3COCH_3$$

ஐசோ புரோப்பைல் ஆல்கஹால் அசெட்டோன்

(v) கடைசியாகத் தொகுப்பு முறையின் மூலமும் இஃது உறுதிப் படுத்தப்படுகிறது.

$$2C+H_2 \xrightarrow{2000°C} CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgO}$$

அசெட்டிலீன்

$$\underset{\text{அசெட்டால்டிஹைடு}}{CH_3CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{அசெட்டிக் அமிலம்}}{CH_3COOH} \xrightarrow{Ca(OH)_2}$$

$$\underset{\text{கால்சியம் அசெட்டேட்}}{(CH_3COO)_2Ca} \xrightarrow[\text{நிலையில் வாலே வடித்தல்}]{\text{நீர்மமற்ற}} \underset{\text{அசெட்டோன்}}{CH_3-CO-CH_3}$$

அடைபடா ஆல்டிஹைடுகள்
(Unsaturated aldehydes)

ஒரு சேர்மத்தில் ஆல்டிஹைடு தொகுதியும் எத்திலின் இணைப்பும் அமைந்திருப்பின் அதை அடைபடா ஆல்டிஹைடு எனலாம். இவ் வகையில் மிக எளிய அமைப்பைக் கொண்டது அக்ரால்டிஹைடு (acraldehyde) எனப்படும் அக்ரோலின் (acrolein). இதைப் புரோப்-2-ஈன்-1 யால் (Prop-2-ene-1-al) எனலாம்.

(1) இது கிளிசெராலை, பொட்டாசியம் பைசல்ஃபேட்டுடன் காய்ச்சுவதால் கிடைக்கிறது.

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH \xrightarrow{-2H_2O} CH_2=CH \cdot CHO$$

தொழில் துறையில் இது பலவித வினைகளால் உண்டாக்கப்படுகிறது.

(2) சோடியம் சிலிக்கேட்டை வினையூக்கியாகக் கொண்டு அதன் வழியே அசெட்டால்டிஹைடு, ஃபார்மால்டிஹைடு ஆவிகளைச் செலுத்துவதால் இஃது உண்டாகிறது.

$$CH_3CHO+CH_2O \rightarrow CH_2=CH-CHO+H_2O$$

(3) புரோப்பிலீனை நேரடியாக ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதன் மூலம் இது பெறப்படுகிறது.

$$CH_2=CH-CH_3+O_2 \rightarrow CH_2=CH-CHO+H_2O$$

(4) இஃது அல்லைல் ஈதரை வெப்பத்தாற் பகுத்தலால் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$(CH_2=CH-CH_2-)_2O \rightarrow CH_2=CH-CHO+CH_2=CH-CH_3+H_2$$

இயல்புகள் : அக்ரால்டிஹைடு ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொ. நி. 52°C. இதன் மணம் காரமான நெடியையுடையது. இது நிலைப்பற்றது; எளிதில் பலபடியாகி ஒரு வெண்மையான திண்மமாகிறது.

இஃது ஒரு α, β அடைபடாத ஆல்டிஹைடாதலின் இஃது ஒரு ஆல்டிஹைடு, ஒலிஃபீன் ஆகியவற்றின் பலவினைகளைக் கொடுக்கிறது.

1. இஃது இரண்டு ஹாலோஜென் அணுக்களைச் சேர்த்துக் கொள்கிறது.

$$CH_2=CH-CHO+Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-CHO$$

2. இஃது ஒரு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு மூலக்கூறைச் சேர்த்துக் கொள்கிறது. இந்த வினை நடைபெறுவது மார்க்கௌனிகாஃப் விதிக்கு முரணாக நடைபெறுகிறது.

$$CH_2=CH-CHO+HCl \rightarrow CH_2Cl-CH_2-CHO$$

ஆல்டிஹைடின் வினைகள்

3. அக்ரால்டிஹைடு டோலன் வினைப்பொருளை வெள்ளியாக மாற்றுகிறது.

$$CH_2=CH-CHO+[O] \xrightarrow{AgNO_3} CH_2=CH-COOH$$

4. ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன், சயனோஹைடிரினைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2=CH-CHO+HCN \rightarrow CH_2=CH-CH(OH)CN$$

5. ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன், ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனைத் தருகிறது.

$$CH_2=CH-CHO+H_2N-NHC_6H_5 \rightarrow CH_2=CH-CH=N-NHC_6H_5+H_2O$$

6. இது டிஷென்கோ வினையைக் (Tischenko reaction) கொடுக்கிறது. இதனால் அல்லைல் அக்ரிலேட் உண்டாகிறது.

$$2CH_2=CH-CHO \rightarrow CH_2=CH-COO-CH_2-CH=CH_2$$

7. இது வழக்கமான ஆல்டால் குறுக்க வினையைக் கொடுப்பதில்லை; காரம் உடனிருக்க மூலக்கூறில் பிளவு ஏற்படுகிறது.

$$CH_2=CH-CHO+H_2O \xrightleftharpoons{NaOH} HCHO+CH_3CHO$$

8. ஓர் உலோகமும் அமிலமும் கொண்டு இதனை ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்யும்பொழுது இது பல பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. ஆல்டிஹைடு பகுதி, ஒலிஃபீன் பகுதி இரண்டும் ஆக்சிஜன் இறக்கம் உறும் தொகுதிகளாதலால் இவை கிடைக்கின்றன. இங்கு உண்டாவன அடைபடாத ஆல்கஹால், அடைவுற்ற ஆல்டிஹைடு (saturated

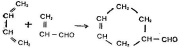
aldehyde), அடைவுற்ற ஆல்கஹால், இரு மூலக்கூறு வினையால் ஆக்சிஜன் இறக்கமுற்ற சேர்மம் ஆகியன.

$$CH_2=CH-CHO-\left|\begin{array}{l}\rightarrow CH_2=CH-CH_2OH \\ \rightarrow CH_3-CH_2-CHO \\ \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH \\ \rightarrow CH_2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH_2\end{array}\right.$$

9. லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு மூலம் இஃது அடைபடாத ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow{LiAlH_4} CH_2=CH-CH_2OH$$

10. பியூட்டாடையீனுடன் இது வினைப்பட்டு வளையச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. [டையல்சு-ஆல்டர் வினை (Diels-Alder reaction)]



குரோட்டானால்டிஹைடு (Crotonaldehyde)
பியூட்-2-ஈன் 1-யால் (But-2-ene 1-al)

$$CH_3-CH=CH-CHO$$

ஆல்டாலைத் தனியாகவோ அல்லது ஒரு நீரகற்றியுடனோ (நாகக் குளோரைடு) சூடாக்கும்பொழுது குரோட்டானால்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$CH_3-CHOH-CH_2-CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH=CH-CHO$$

குரோட்டோனால்டிஹைடு நிறமற்ற ஒரு நீர்மம். கொ. நி. 104°. இது வேதி வினைகளில் அக்ராலிடிஹைடைப் போன்றது. இஃது ஒருபக்க,—மாறுபக்க—வடிவமாற்றுகளாக இரண்டு வடிவங்களில் இருக்கின்றது.

$$\begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CHO \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ OHC-C-H \end{array}$$

ஒருபக்க (cis) வடிவம் — மாறுபக்க (Trans) வடிவம்

ரானே நிக்கல் (Raney nickel) மூலம் வினையூக்கி ஹைட்ரஜனேற்றத்தால் குளோரோஃபார்ம் உடனிருக்க இது பியூட்டிரால்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது. குளோரோஃபார்ம் இல்லாவிட்டால் பியூட்டனால் (butanol) உண்டாகிறது.

$$CH_3-CH=CH-CHO \xrightarrow[CHCl_3]{[H]} CH_3-CH_2-CH_2-CHO$$

$$\xrightarrow{[H]} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

புரோப்பார்கைல் ஆல்டிஹைடு : அசெட்டிலீன் வகை ஆல்டிஹைடுகளில் மிக எளிய அமைப்புடையது புரோப்பார்கைல் ஆல்டிஹைடு (propargyaldehyde) அல்லது புரோப்பைன்யால் (propynal). இதை அசெட்டால்டிஹைடிலிருந்து உண்டாக்கலாம்.

$$CH_2=CH-CHO+2C_2H_5OH \underset{}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}} CH_2=CH-CH(OC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{Br_2} CH_2Br-CHBr-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{KOH+C_2H_5OH}$$

$$CH\equiv C-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{aq\cdot HCl} CH\equiv C-CHO$$

இயல்புகள் : புரோப்பார்கைல் ஆல்டிஹைடு ஒரு நீர்மம். கொ. நி. 60°C. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்படும்பொழுது இது பிளவுறுகிறது. [பார்க்க : அக்ரால்டிஹைடு]

$$CH\equiv C-CHO+NaOH \rightarrow CH\equiv CH+HCOONa$$

அடைபடாத கீட்டோன்கள்
(Unsaturated ketones)

இவ்வகையில் மிக எளிதான அமைப்புக் கொண்டது மீதைல் வினைல் கீட்டோன் (methyl vinyl ketone) [பியூட் 3-ஈன்-2-ஒன் But-3-ene-2-one)].

1. அசெட்டோன், ஃபார்மால்டிஹைடு ஆகியவற்றிடையே ஆல்டால் குறுக்கத்தை நிகழ்த்துவதால் இதைப் பெறலாம். இங்கு உண்டாகும் வினைபொருளைச் (product) சூடாக்குவதன் மூலம் நீரகற்றி இதைப் பெறலாம்.

$$HCHO+CH_3COCH_3 \xrightarrow{NaOEt} CH_2OH-CH_2COCH_3$$

$$\xrightarrow{-H_2O} CH_2=CH-CO-CH_3$$

2. துத்தநாகக் குளோரைடு வினையூக்கியாக உடனிருக்க அசெட்டிக் நீரிலியும் எத்திலீனும் வினைப்பட்டு மீதைல் வினைல் கீட்டோன் உண்டாகிறது.

$$CH_2=CH_2+(CH_3CO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} CH_2=CH-COCH_3+CH_3COOH$$

தொழில் துறையில் வினைல் அசெட்டிலீனை விளாவிய கந்தக அமில மும் இரசக சல்ஃபேட்டும் (mercuric sulphate) கலந்த கலவையுடன் காய்ச்சுவதால் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$CH_2=CH-C\equiv CH+H_2O \rightarrow CH_2=CH-CO-CH_3$$

மீதைல் வினைல் கீட்டோன் ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 79°. நாளாவட்டத்தில் இது பலபடியாகிறது. இது பிளாஸ்ட்டிக்குகள் செய்யப் பயன்படுகிறது.

மெசிட்டைல் ஆக்சைடு (Mesityl oxide) [4-மீதைல் பென்ட்-3-ஈன்-2-ஒன் (4-methylpent-3-en 2-one)].

$$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$$

ஈர்அசெட்டோன் ஆல்கஹாலைச் சிறிது அயோடினுடன் சேர்த்து வாலை வடிக்கும்பொழுது இஃது உண்டாகிறது.

$$(CH_3)_2C(OH)CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$$

இதைக் கீழே குறிப்பிட்ட முறைப்படியும் உண்டாக்கலாம்.

$$(CH_3)_2C=CH_2+CH_3COCl \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_2CCl-CH_2-CO-CH_3$$

$$\xrightarrow{-HCl} (CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$$

மெசிட்டைல் ஆக்சைடு ஒரு நீர்மம் கொ. நி. 130°. இது பெப்பர் மின்ட் மணம் கொண்டது.

ஃபோரோன் (Phorone)

[2 : 6 – இரு மீதைல் ஹெப்ட்டா – 2 : 5 – ஈரீன் – 4 – ஒன்
(2 : 6 – dimethyl hepta – 2 : 5 – diene – 4 – one)]

இஃது அசெட்டோனுடன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் வினைப்படும்பொழுது உண்டாகிறது.

$$3CH_3COCH_3 \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2-C=CH-CO-CH=C.(CH_3)_2$$

இது மஞ்சள் நிறப் படிக வடிவத் திண்மம். உ. நி. 28°C, கொ. நி. 198°C.

α, β அடைபடாத கீட்டோன்கள், ஒலிஃபீன் இணைப்பில் சேர்க்கை வினையை எளிதில் நிகழ்த்துகின்றன. வினையூக்கியின் மூலம் இவை ஆக்சிஜன் இறக்கமுற்று அடைவுற்ற கீட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன. இங்குக் கீட்டோ தொகுதியைக் காட்டிலும், ஒலிஃபீன் தொகுதி விரைவில் ஆக்சிஜன் இறக்கம் உறுகிறது. ஹைட்ரஜனேற்றத்தைத் தொடர்ந்து நிகழ்த்த அடைவுற்ற ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.

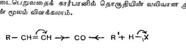
$$RCH=CH-CO-R' \xrightarrow[Pt]{H_2} R-CH_2-CH_2-COR'$$

$$\xrightarrow[Pt]{H_2} R-CH_2-CH_2-CHOH-R'$$

உலோகமும் அமிலமும் கொண்டு ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்ய இரு மூலக்கூறு வினையுற்ற சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன.

$$2\,(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$$
$$\longrightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2\,C-CH_2-CO-CH_3\\ \quad\quad\ \ |\\ (CH_3)_2\,C-CH_2-CO-CH_3\end{array}$$

α, β அடைபடாத கீட்டோன்கள் ஹாலோஜென்களை வழக்கம் போலச் சேர்த்துக்கொள்கின்றன. ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் சேரும் பொழுது α கரியணுவுடன் ஹைட்ரஜன் அணு சேர்ந்து கொள்கிறது; ஹாலோஜென் அணு β கரி அணுவுடன் சேர்ந்து கொள்கிறது. இவ்வாறு நடைபெறுவதைக் கார்பானில் தொகுதியின் வலிவான தூண்டல் வினையின் மூலம் விளக்கலாம்.

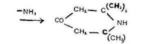


α, β அடைபடாத கீட்டோன்கள் அம்மோனியா, ஓரிணைய அமீன்கள், ஈரிணைய அமீன்கள் ஆகியவற்றைச் சேர்த்துக் கொள்கின்றன. இங்கு β அமினோ சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. மெசிட்டைல் ஆக்சைடு அம்மோனியாவுடன் வினைப்பட்டு ஈரசெட்டோனமீனைக் (diacetonamine) கொடுக்கிறது; ஃபோரோன் மூவசெட்டோனமீனைக் (triacetonamine) கொடுக்கிறது.

$$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3+NH_3 \rightarrow (CH_3)_2\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}-CH_2-CO-CH_3$$

$$(CH_3)_2C=CH-CO-CH=C(CH_3)_2+2\,NH_3$$

$$\rightarrow \left[(CH_3)_2\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}-CH_2-CO-CH_2-\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2\right]$$



ஹைட்ரஜன் சயனேடுடன், α, β அடைபடாத கீட்டோன்கள் சேர்ந்து β–சயனோ சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன; இதுபோலவே சோடியம் பைசல்ஃபைட்டும் β–சல்ஃபானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.

$$R-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-CO-R'$$

$$R-\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{CH}-CH_2-CO-R'$$

ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைப்படும்பொழுது

$$R-CH=CH-\underset{\underset{NOH}{||}}{C}-R' \quad \text{ஆகிய ஆக்சைமும்,}$$

$$R-\underset{\underset{NHOH}{|}}{CH}-CH_2-CO-R'$$

ஆகிய β–ஹைட்ராக்சிலமினோ கீட்டோனும் உண்டாகின்றன. சிலவற்றுடன் β–ஹைட்ராக்சிலமினோ ஆக்சைம்

$$R-\underset{\underset{NHOH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{NOH}{||}}{C'}-R'$$

உண்டாகும்.

α, β அடைபடாத கீட்டோன்களின் வினைகளில் முக்கியமானவற்றுள் ஒன்று மைக்கேல் குறுக்கம் (Michael condensation, 1887). இது α, β அடைபடாத கீட்டோனும், வினைபுரி மெத்திலீன் தொகுதியுள்ள (மலோனிக் எஸ்ட்டர், அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் போன்ற)

சேர்மங்களும் சேரும் வினை. இந்தக் குறுக்கம், சோடியம் ஈதாக்சைடு, ஈரிணைய அமீன் போன்ற காரங்களுடனிருக்க நடைபெறுகிறது. இங்கு வினையூக்கியாக வளைய ஈரிணைய அமீன், பிப்பெரிடீன் (piperidine) $C_5H_{10}NH$ பயன்படுகிறது.

(i) $(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3+CH_2(COOC_2H_5)_2$

$$\xrightarrow{C_5H_{10}NH} (CH_3)_2-\underset{\displaystyle CH\,(COOC_2H_5)_2}{\underset{|}{C}}-CH_2-CO-CH_3$$

(ii) $(CH_3)_2C=CHCOCH_3+CH_3COCH_2COOC_2H_5$

$$\xrightarrow{C_5H_{10}NH} (CH_3)_2\underset{\displaystyle CH_3COCH\ COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}-CH_2-CO-CH_3$$

ஈரால்டிஹைடுகளும் இரு கீட்டோன்களும்
(Dialdehydes and Diketones)

ஒற்றை ஆல்டிஹைடுகளில் ஒரு $-CHO$ தொகுதியும், ஒற்றைக் கீட்டோன்களில் ஒரு $C=O$ தொகுதியும்தான் இருக்கும். ஆனால் சில சேர்மங்களில் இரண்டு $-CHO$ தொகுதிகளும், இரண்டு கீட்டோன் தொகுதிகளும் இருக்கும். அவற்றை ஈரால்டிஹைடு அல்லது இரட்டை ஆல்டிஹைடு என்றும், இரு கீட்டோன்கள் அல்லது இரட்டைக் கீட்டோன்கள் என்றும் வழங்குகிறோம்.

ஈரால்டிஹைடுகள்

கிளையாக்சால் (Glyoxal) $CHO \cdot CHO$

(1) கிளையாக்சால் மிகவும் குறைந்த கரியணுக்களைக் கொண்ட இரட்டை ஆல்டிஹைடு ஆகும். இதைக் கிளைக்காலிலிருந்து நைட்ரிக் அமிலத்தின் மூலம் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து பெறலாம்.

$$\underset{\text{கிளைக்கால்}}{CH_2OH \cdot CH_2OH} \xrightarrow[(O)]{HNO_3} \underset{\text{கிளையாக்சால்}}{CHO-CHO}$$

(2) பாரால்டிஹைடு (paraldehyde), 50% அசெட்டிக் அமிலக் கலவை, டையாக்சான், செலினியஸ் அமிலம் (selenious acid) கலந்த கலவையை ஆவிமீளக் கொதிக்கவைக்கும்பொழுது கிளையாக்சால் கிடைக்கிறது. இதை இதனுடைய பைசல்ஃபைட் சேர்மமாகப் பிரித்தெடுப்பது வசதியான முறையாகும்.

$$(CH_3CHO)_3 + 3HeSeO_3 \rightarrow 3CHO{\cdot}CHO + 3Se + 6H_2O$$

$$\xrightarrow{NaHSO_3} CHO.CHO.2Na.HSO_3.H_2O$$

3. அசெட்டிலீன் நாற்குளோரைடை (**acetylene tetrachloride**) நீரால் பகுத்தல் மூலம் கிளைஆக்சாலைப் பெறலாம்.

$$CHCl_2CHCl_2 \xrightarrow{H_2O} CHO.CHO$$

அசெட்டிலீன் நாற்குளோரைடு.

கிளையாக்சாலின் இயல்புகள் : கிளையாக்சால் பச்சைநிற திரவமாகும். கொ. நிலை 51°C. இஃது ஆல்டிஹைடின் இயல்புகளை மிகத் தீவிரமாக வெளிப்படுத்துகிறது. இஃது இரண்டு – CHO தொகுதிகளைப் பெற்றிருப்பதால் இரு சோடியம் பைசல்பைட்டு மூலக் கூறுகளோடு சேர்ந்து சேர்க்கைச் சேர்மம் (**addition compound**) கிடைக்கிறது. ஃபினைல் ஹைட்ரசினுடன் சேர்ந்து இரட்டை ஹைட்ரசோனைத் (**dihydrazone**) தருகின்றது.

$$CHO.CHO + 2NaHSO_3 \xrightarrow{H_2O} CHO{\cdot}CHO.2NaHSO_3.H_2O$$

$$CHO.CHO + Ph.NH.NH_2 \rightarrow (CH = N.NHC_6H_5)_2 + 2H_2O$$

2. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் மெலிவுக் கரைசலுடன் சேர்ந்து இது கிளைக்காலிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பைத் தருகிறது.

$$CHO.CHO \xrightarrow{NaOH} CH_2OH.COONa$$

சோடியம் கிளைக்காலேட்டு

மேற்கண்ட வினை கன்னிசாரோ வினை (**Cannizaro's reaction**) ஆகும்.

கிளை ஆக்சாலை ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு உட்படுத்தினால் ஆக்சாலிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CHO.CHO \xrightarrow{(O)} COOH.COOH$$

டோலன் வினைப்பொருளை (**Tollen's reagent**) இஃது ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்கிறது. மேலும் பலபடியாகும் இயல்பு இதற்கு மிகுதியும் உண்டு.

மீதைல் கிளை ஆக்சால் (**Methyl glyoxal**) $CH_3CO.CHO$

CHO.CHO-விலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் தொகுதிக்கு மாறாக ஒரு மீதைல் – CH_3 தொகுதி சேரும்போது மீதைல் கிளையாக்சால் கிடைக்கும். இதனைப் பைருவால்டிஹைடு (**pyruvaldehyde**) எனவும் கூறலாம்.

அசெட்டியாலை (acetal) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து மீதைல் கிளையாக்சாலைப் பெறலாம்.

$$CH_3COCH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3COCHO$$

அசெட்டியால் மீதைல் கிளையாக்சால்

மீதைல் கிளையாக்சால் மஞ்சள்நிற எண்ணெய் போன்ற திரவம். கொ. நிலை 72°C. கன்னிசாரோ வினைக்குட்பட்டு மீதைல் கிளையாக்சால் லாக்டிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு கிடைக்கும்.

$$CH_3COCHO \xrightarrow{NaOH} CH_3CHOH.COONa$$

லாக்டிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு

ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யும்போது பைருவிக் அமிலம் (pyruvic acid) கிடைக்கும்.

$$CH_3COCHO \xrightarrow{[O]} CH_3.CO.COOH$$

பைருவிக் அமிலம்.

சக்சினல் டிஹைடு (Succinaldehyde)

$OHC.CH_2.CH_2.CHO$

பியூட்டேன் டையால் (Butanedial)

1. சக்சினில் குளோரைடை பல்லேடியத்தின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்யும்போது சக்சினல்டிஹைடு கிடைக்கும்.

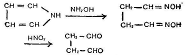
$$\begin{matrix} CH_2COCl \\ | \\ CH_2COCl \end{matrix} \xrightarrow[Pd]{H} \begin{matrix} CH_2CHO \\ | \\ CH_2CHO \end{matrix}$$

சக்சினில் குளோரைடு சக்சினல் டிஹைடு

2. ஹெக்சா 1 : 5 டைஈனை (hexa 1 : 5 diyne) ஓசோனால் பகுத்தல் மூலம் சக்சினல் டிஹைடைப் பெறலாம்.

$$CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2 \xrightarrow{O_3/H_2O} OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$$

3. பிர்ரோலையும், ஹைட்ராக்சில் அமீனையும் வினைப்படுத்தி அதனால் உண்டாகும் சக்சினல் டாக்சைமை, நீரில் கரைந்த நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்திப் பெறலாம்.



இது நிறமற்ற எண்ணெய்போன்ற திரவம். கொதி நிலை 170° இது (ஈர்) ஆல்டிஹைடின் வினைகளையெல்லாம் புரிகின்றது.

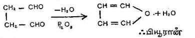
(a) அம்மோனியாவில் கரைந்த வெள்ளி நைட்ரேட்டை வெள்ளியாக மாற்றுகிறது.

(b) ஃபேலிங்கரைசலை ஆக்சிஜன் இறக்கமடையச் செய்கின்றது.

(c) ஹைட்ரஜன் சயனைடு, சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு ஆகிய வற்றின் இரண்டு சமான எடையளவுடன் (two equivalents) வினைப் பட்டுச் சேர்க்கைச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.

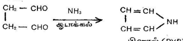
சக்சினால்டிஹைடு மிகவும் முக்கியமான கரிமச் சேர்மமாகும். ஏனெனில், இது பலவிதக் கண்ணியளையச் (heterocyclic) சேர்மங் களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றது.

சக்சினால்டிஹைடிலிருந்து ஒரு மூலக்கூறு நீரைப் பாஸ்ஃபரஸ் ஐயாக்சைடைப் பயன்படுத்தி வெளியேற்றினால் ஃபியூரான் (furan) என்னும் சேர்மம் கிடைக்கும்.



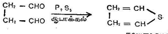
ஃபியூரான்

சக்சினால்டிஹைடு அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து பிரோலைத் தருகின்றது.



பிரோல் (PYRROLE)

பாஸ்பரஸ் ஐஞ்சல்பைடுடன் (P_2S_5) சேர்ந்து தயோஃபென் (thiophen) தருகின்றது.



தயோஃபென்

கொக்கேயின் (cocaine), ட்ரோப்பைன் (tropine) போன்ற அல்க்க லாய்டுகளைத் தயாரிப்பதற்குச் சக்சினால்டிஹைடு பயன்படுகின்றது.

இரட்டைக் கீட்டோன்கள்
(Diketones)

இரட்டைக் கீட்டோன்கள் இரு $>C=O$ தொகுதிகளைக்கொண்டிருக்கும். இரட்டைக் கீட்டோன்களை 1 : 2, 1 : 3 அல்லது 1 : 4 இரட்டைக் கீட்டோன்களென்று இரு $>C=O$ தொகுதிகள் இருக்கும் நிலையைக் கண்டு பெயரிடலாம். இவற்றை α, β, γ இரு கீட்டோன்கள் என்று கார்பாக்சில் தொகுதிகள் 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 இடத்தில் இருப்பதையொட்டிப் பெயரிடலாம்.

மாதிரி

$\overset{(1)}{CH_3\cdot CO}\cdot\overset{(2)}{CO}\cdot CH_3$	1, 2 அல்லது α - இரட்டைக் கீட்டோன் (இரட்டை அசெட்டைல்)
$\overset{(1)}{CH_3\cdot CO}\cdot\overset{(2)}{CH_2}\cdot\overset{(3)}{CO}\cdot CH_3$	1, 3 அல்லது β - இரட்டைக் கீட்டோன் (அசெட்டைல் அசெட்டோன்)
$\overset{(1)}{CH_3\cdot CO}\cdot\overset{(2)}{CH_2}\cdot\overset{(3)}{CH_2}\cdot\overset{(4)}{CO}\cdot CH_3$	1, 4 அல்லது γ - இரட்டைக் கீட்டோன் (அசெட்டோனில் அசெட்டோன்)

1. ஈர் அசெட்டைல் (Diacetyl) $CH_3CO\ COCH_3$

பியூட்டேன் 2 : 3 டையோன் (Butane 2 : 3 dione).

மீதைல் ஈதைல் கீட்டோனை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் சேர்த்துப் பின்பு கிடைக்கும் சேர்மத்தை நீராற் பகுத்தால் இரட்டை அசெட்டைல் கிடைக்கும்.

$$\underset{\text{மீதைல் ஈதைல் கீட்டோன்}}{CH_3COC_2H_5} \xrightarrow{HNO_2} \underset{\text{ஆக்சிமினோ பியூட்டேன் 2 - ஒன் (oximino butane 2 one)}}{CH_3COC(=NOH)CH_3} \xrightarrow{HCl}$$

$$CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$$

2. பியூட்டேன் 2 - ஒன் (butane 2 - one) ஆகிய ஈதைல் மீதைல் கீட்டோனைச் செலினியம் ஈராக்சைடு மூலம் (selenium dioxide) ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதால் ஈர் அசெட்டைல் உண்டாகும்.

$$CH_3\cdot CO-CH_2\cdot CH_3+SeO_2 \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3+Se+H_2O$$

குணங்கள் : ஈர் அசெட்டைல் மஞ்சள் நிறமான திரவம். கொ. நிலை 88°. இது (இரு) கீட்டோன்களுக்குண்டான வினைகளைத் தரும். இது ஹைட்ரசீன், ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன், ஹைட்ராக்சில்

அமீன், செமிகார்பசைடு ஆகியவற்றுடன் சேர்ந்து குறுக்கவினைப் பொருள்களைத் (condensation products) தருகின்றது.

$$\begin{array}{l} CH_3-C=O \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C=O \end{array} + NH_2OH \rightarrow \begin{array}{l} CH_3-C=NOH \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C=O \end{array}$$

ஒற்றையாக்சைம்

$$\begin{array}{l} CH_3-C=\boxed{O \quad H_2}NOH \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C=\boxed{O \quad H_2}NOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3-C=N-OH \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C=N-OH \end{array}$$

ஈர் ஆக்சைம்

இந்த இரட்டை ஆக்சைமை இரு மீதைல் கிளை ஆக்சைம் என்றும் கூறுவர். இந்த இரு மீதைல் கிளை ஆக்சைம் நிக்கலோடு சேர்ந்து இடுக்கி அணைவுச் (chelate compound) சேர்மத்தைத் தருகின்றது. எனவே, நிக்கலைப் பகுத்தறிய இரு மீதைல் கிளை ஆக்சைமைப் பயன்படுத்தலாம்.

ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடுடன் சேர்த்து இரு மீதைல் கிளை ஆக்சைமைச் சூடுபடுத்த அஃது அசெட்டிக் அமிலமாகச் சிதைவடையும்.

$$CH_3COCOCH_3 + H_2O_2 \rightarrow 2CH_3COOH$$

1. அசெட்டைல் அசெட்டோன், $CH_3COCH_2COCH_3$

பென்டேன் 2 : 4 டையோன் (Pentane 2 : 4 dione)

சோடியத்தின் முன்னிலையில் அசெட்டோனையும் ஈதைல் அசெட்டேட்டையும் சேர்த்துக் கிளெய்சன் குறுக்கவினையை (Claisen's condensation) நிகழ்த்தும்போது அசெட்டைல் அசெட்டோன் கிடைக்கும்.

$$\underset{\text{ஈதைல் அசெட்டேட்}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{அசெட்டோன்}}{HH_2C\cdot COCH_3} \xrightarrow{Na} \underset{\text{அசெட்டைல் அசெட்டோன்}}{CH_3COCH_2COCH_3} + C_2H_5OH$$

(2) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரின் அசெட்டைல் சார்புப் பொருளைக் கீட்டோன் பெறும் நீராற் பகுப்பு மூலமும் இதைப் பெறலாம்.

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \xrightarrow[Mg]{CH_3COCl} CH_3\cdot CO\cdot \overset{\displaystyle CO\cdot CH_3}{\overset{|}{C}H}\cdot COOC_2H_5$$

$$\xrightarrow[\text{நீராற் பகுப்பு}]{\text{கீட்டோன்}} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5COOH$$

(3) போரான் முப்புளோரைடு உடனிருக்க அசெட்டிக் நீரிலியை அசெட்டோனுடன் குறுக்கும்பொழுது அசெட்டைல் அசெட்டோன் உண்டாகிறது.

$$CH_3-CO-CH_3+(CH_3CO)_2O \xrightarrow{BF_3} CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2COCH_3 + CH_3COOH$$

இயல்புகள் : அசெட்டைல் அசெட்டோன் நிறமற்ற திரவம். கொ. நிலை 132°. இஃது இனிய மணமுடையது. இது நீரில் கொஞ்சம் கரையும்.

இது கீட்டோன்களுக்குண்டான வினைகளைத் தருகின்றது. இது ஹைட்ராக்சிலமீன், ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன், செமிகார்பசைடு ஆகிய வற்றுடன் சேர்ந்து குறுக்கவினைப் பொருள்களைத் (condensation products) தருகின்றது.

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு சேர்த்து இதைச் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டோனையும் பொட்டாசியம் அசெட்டேட்டையும் தருகிறது.

$$CH_3COCH_2COCH_3+KOH \rightarrow CH_3COOK+CH_3COCH_3$$

அசெட்டைல் அசெட்டோனில் $-CH_2-$ தொகுதி இரு 'CO' தொகுதிகட்கு இடையில் இருப்பதால் அந்த $-CH_2-$ தொகுதி மிகவும் வினைவலிமை வாய்ந்தது ஆகும். அந்த $-CH_2-$ தொகுதியை வினைவலி மெதிலீன் தொகுதி (reactive methylene group) எனவும் கூறலாம். இந்தத் தொகுதி அசெட்டைல் அசெட்டோனில் இருப்பதால் அசெட்டைல் அசெட்டோன் வினைகளை வெகு விரைவில் தருகின்றது. இஃது ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட், ஈதைல் மெலோனேட் ஆகியவற்றைப்போலவே தொகுப்பு வினைகட்குப் பயன் படுகிறது.

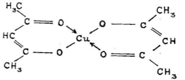
ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட் போலவே இதுவும் கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை மாற்றிய இயல்பு (keto-enol tautomerism) கொண்டது.

$$\underset{\text{கீட்டோ}}{CH_3COCH_2COCH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{ஈனால்}}{CH_3C(OH)=CH.COCH_3}$$

இஃது அயகக் குளோரைடுடன் (Ferric chloride) சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இந்த வினையானது $-C(OH)=C<$ ஆகிய அமைப்புள்ள சேர்மங்கள் காண்பிக்கும் வினையாகும். இங்கு ஈனால் (enol) வடிவில் இந்த அமைப்பு இருப்பதால் இஃது அயகக் குளோரை டுடன் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

சாதாரண நிலைகளில் அசெட்டைல் அசெட்டோன் 76% ஈனால் வடிவத்தையும், 24% கீட்டோ வடிவத்தையும் கொண்டுள்ளது. பல்வேறு

உலோகங்களோடு சேர்ந்து அணைவுச் சேர்மத்தை இது தருகின்றது. எடுத்துக்காட்டாக இஃது இரும்பு, அலுமினியம், செம்பு ஆகியவற்றுடன் இடுக்கி இணைப்புச் சேர்மங்களைக் (chelated compounds) கொடுக்கிறது.



படம் 8

அசெட்டோனில் அசெட்டோன் (Acetonyl acetone)

$$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$$

ஹெக்சேன் 2 : 5 டையோன் (Hexane 2 : 5 dione)

(1) இரு அசெட்டைல் சக்சினிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டோனில் அசெட்டோன் கிடைக்கும்.

$$\mathrm{HOOC-\underset{CH_3.CO}{\underset{|}{CH}}-\underset{COCH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH} \xrightarrow[\text{சூடாக்கல்}]{-2CO_2} \underset{\text{அசெட்டோனில் அசெட்டோன்}}{CH_3COCH_2CH_2COCH_3}$$

இரு அசெட்டைல் சக்சினிக் அமிலம்

(2) (a) $CH_3CO\underset{\underset{Na}{|}}{CH}COO\,C_2H_5+Br.CH_2CO\,CH_3 \rightarrow$

$$CH_3.CO.\underset{\underset{CH_2COCH_3}{|}}{CH}COO\,C_2H_5 \xrightarrow[\text{பகுப்பு}]{\text{கீட்டோ}} CH_3COCH_2.CH_2COCH_3 + C_2H_5COOH$$

(b) இதனைக் காட்டிலும் வசதியானது பின்வரும் முறையாகும். அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம் மூலமாகவும் இதைப் பெறலாம்.

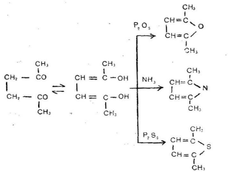
$$\begin{matrix} CH_3.CO.\underset{\underset{Na}{|}}{CH}.COOC_2H_5 \\ \\ CH_3.CO.\overset{\overset{Na}{|}}{CH}.COOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{I_2} \begin{matrix} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow[\text{(ii) HCl}]{\text{(i) KOH}} \begin{array}{c} CH_3.CO.CH.COOH \\ | \\ CH_3.CO.CH.COOH \end{array} \xrightarrow{\text{சூடாக்கல்}} \begin{array}{c} CH_3.CO.CH_2 \\ | \\ CH_3.CO.CH_2 \end{array} + 2CO_2$$

இது நிறமற்ற திரவம்; கொ. நிலை 194°. இது நீரிலும் ஈதரிலும் கரையும். இது ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் ஆக்சைமையும், ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன், ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனையும் தரும் (கீட்டோனின் பொதுமை வினைகள்). இது கீட்டோ-ஈனுல் இயங்கு சமநிலை (**keto-enol tautomerism**) மாற்றிய இயல்புடையது.

$$\underset{\text{கீட்டோ வடிவம்}}{CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{ஈனுல் வடிவம்}}{CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH-CH=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH_3}$$

இஃது எளிதில் ஐந்து கண்ணிகள் கொண்ட வளையச் சேர்மத்தை உண்டாக்கி, பாஸ்ஃபரஸ் ஐயாக்சைடுடன் 2 : 5 இரு மீதைல் ஃபியூரானையும் (2 : 5 **dimethyl furan**), அம்மோனியாவுடன் 2 : 5 இரு மீதைல் பிரோலையும் (2 : 5 **dimethyl pyrrole**), பாஸ்ஃபரஸ் ஐஞ்சல்ஃபைடுடன் 2 : 5 இரு மீதைல் தயோஃபென்னையும் (2 : 5 **dimethyl thiophen**) கொடுக்கிறது.



1 : 5, 1 : 7 இரு கீட்டோன்கள் கிடையா. இவற்றை உண்டாக்கும் முயற்சியில் வளையச் சேர்மங்களே ஏற்படுகின்றன. எனினும் **1 : 6, 1 : 8** கீட்டோன்கள் உண்டாக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

5. ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்
(Mono Carboxylic Acids)

கரிம அமிலங்களை $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H$ தொகுதி சிறப்புடைத்தாக்குகின்றது. இத் தொகுதியில் எளிதில் இடப்பெயர்ச்சியடையக்கூடிய ஒற்றை ஹைட்ரஜன் இருப்பதால் இத் தொகுதியுள்ள சேர்மங்கள் ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் எனப்படும். இரண்டு அல்லது மூன்று கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளைக் கொண்ட சேர்மங்கள் முறையே இரட்டை, முக்கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டாக,

$CH_3\ COOH$

அசெட்டிக் அமிலம்
ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

$$CH_2 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$$

மலோனிக் அமிலம்
இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

கார்பாக்சிலிக் தொகுதியுடன் இணைந்த ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பின் தன்மையைப்பொறுத்து, இவற்றை அடைபட்ட, அடைபடாத அமிலங்கள் என இருவகையாக்கலாம்.

$CH_3.CH_2.COOH$

புரோப்பியானிக் அமிலம்
(அடைபட்ட அமிலம்)

$CH_2=CH-COOH$

அக்ரிலிக் அமிலம்
(அடைபடா அமிலம்)

அலிஃபாட்டிக் வரிசைப்படும் ஒற்றை அடைபட்ட கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைப் பொதுவாகக் கொழுப்புகளினின்று பெறுவதால் அவைகள் கொழுப்பு அமிலங்கள் எனவும் அழைக்கப்படும். அவைகளை $C_n H_{2n+1} \cdot COOH$ அல்லது $R.COOH$ வாய்பாடு கொண்டு குறிக்கலாம்.

பெயரிடுதல் : கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுக்குப் பெயரிடுவதற்குச் சாதாரணமாக மூன்று முறைகள் பின்பற்றப்படுகின்றன.

(அ) **IUPAC முறை :** இந்த முறைப்படி ஓர் அமிலத்தில் கார்பாக்சிலிக் தொகுதியுள்ள தொடர்ச்சியான மிக நீண்ட இணைப்பைத் தெரிந்தெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். இதில் இணைந்துள்ள கரியணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் கொண்ட ஹைட்ரோகார்பனின் பெயரில் உள்ள கடைசி எழுத்தான '**e**'யை (தமிழில் '**ன்**') எடுத்துவிட்டு அதற்குப் பதில் '**oic**' (ஆயிக்) என்ற விகுதியைச் சேர்க்கவேண்டும்.

$CH_3.CH_2.COOH$ புரோப்பனயிக் அமிலம் (propanoic acid)	$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ பியூட்டனயிக் அமிலம் (butanoic acid)
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ பென்ட்டனயிக் அமிலம் (pentanoic acid)	$CH_3.COOH$ எத்தனயிக் அமிலம் (ethanoic acid)

பதிலிட்ட இடங்களையோ அல்லது வேறு வினைபடு தொகுதிகள் **(functional group)** இணைந்த இடங்களையோ குறிக்க எண்களைப் பயன்படுத்தவேண்டும். கார்பாக்சில் தொகுதியுள்ள கரியணுவுக்கு முதல் எண் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும்.

$$\begin{array}{l} \quad\;\; Cl \;\;\; CH_3 \\ \quad\;\;\; | \;\;\;\;\; | \\ CH_3.CH.CH.COOH \end{array}$$

3 - குளோரோ 2 - மீதைல் பியூட்டனயிக் அமிலம்
(3.chloro. 2 - methyl butanoic acid)

அமிலத்தின் மூலக்கூறில் உள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது முப்பிணைப்பு இருப்பதைக் குறிக்க ஈனயிக் (**e noic**) அல்லது ஐனயிக் (**y noic**) விகுதி பயன்படுகிறது. கார்பாக்சில் கரியணுவிலிருந்து வரிசை எண்ணப்படுகிறது. அடைபடாத பிணைப்பின் இடத்தைக் குறிப்பதற்குக் குறைந்த எண்ணிக்கையுடைய எத்திலீன் அல்லது அசெட்டிலீன்வகைக் கரி பயன்படுகிறது. இந்த எண் அந்தச் சேர்மத்தின் தாய்ச் சேர்மத்தின் பெயருக்கு முன்னால் இடப்படுகிறது.

பின்வரும் பெயர் இதனை விளக்கும்.

$$CH_2 = CH.CH_2.COOH$$

3 - பியூட்டினயிக் அமிலம்
(3 - butenoic acid)

இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைக் குறிக்க dioic - (டையாயிக்) என்ற விகுதி பயன்படுகிறது. இந்த இரண்டு கார்பாக்சிலிக் தொகுதியையும்

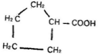
அடக்கிய கரி அணுத்தொடரில் உள்ள கரி அணுக்களின் எண்ணிக்கையையுடைய ஹைட்ரோ கார்பனின் பெயருடன் ஈராயிக் அல்லது டையாயிக் என்ற விகுதி இணைக்கப்படுகிறது.

$HOOC.CH_2.COOH$
புரோப்பேன் டையாயிக் அமிலம்
(propane dioic acid)

$HOOC.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$
பென்ட்டேன் டையாயிக் அமிலம்
(pentane dioic acid)

$HOOC.CH.CH_2.COOH$
      |
   $CH_2.CH_3$
2 - ஈத்தைல் பியூட்டேன் டையாயிக் அமிலம்
(2 - ethyl butane dioic acid)

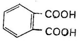
(ஆ) **கார்பாக்சிலிக் அமில முறை :** இந்த முறை வளைய அலிஃபாட்டிக் அமிலங்கட்கும், மூன்று அல்லது அதற்கும் மேற்பட்ட கார்பாக்சிலிக் தொகுதியைக் கொண்டுள்ள அலிஃபாட்டிக் அமிலங்கட்கும், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளைக் கொண்ட அரோமாட்டிக் அமிலங்கட்கும் பயன்படுகிறது. ஏற்கெனவே வரிசை எண் குறிப்பிடப்படாத வளையங்களில் தவிர மற்றையச் சேர்மங்களில் கார்பாக்சிலிக் தொகுதி இணைந்த கரியணுவை முதலாவதாகக்கொண்டு வரிசை எண்ணப்படுகிறது. இங்குக் கார்பாக்சில் தொகுதிக்கு மிகக் குறைந்த எண்ணையே பயன்படுத்துகிறோம்.



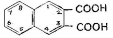
வளைய பென்ட்டேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம்
(cyclopentane carboxylic acid)

$CH_2 - CH_2 - CH - CH_2$
 | | |
COOH   COOH COOH

1 : 2 : 4 - பியூட்டேன் முக்கார்பாக்சிலிக் அமிலம்
(1 : 2 : 4 - butane tricarboxylic acid)



1 : 3 - பென்சீன் இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம்
(1 : 3 - Benzene dicarboxylic acid)



2 : 3 - நாஃப்தலீன் இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

இங்குக் கார்பாக்சிலிக் தொகுதியின் கரியணுவின் எண்ணிக்கை, தாய் ஹைட்ரோ கார்பனைத் தெரிந்தெடுப்பதில் எடுத்துக்கொள்ளப் படவில்லை என்பது கவனிக்கத்தக்கது.

(இ) **பொதுமுறை :** அமிலங்களுக்குப் பெயரிடும் முறையை உருவாக்குவதற்கு முன்பே பல அமிலங்கள் நமக்குத் தெரியும். அவற்றிற்குரிய பெயர்கள் பல ஆண்டுகட்கு முன்பே ஏற்பட்டுவிட்டன. அவற்றுள் சில ஃபார்மிக் அமிலம், அசெட்டிக் அமிலம், பியூட்ரிக் அமிலம், வாலெரிக் அமிலம் (**valeric acid**), லாரிக் அமிலம் (**lauric acid**), பால்மிட்டிக் அமிலம் (**palmitic acid**), ஓலீயிக் அமிலம் (**oleic acid**), ஆக்சாலிக் அமிலம் (**oxalic acid**) முதலியன. சிவப்புக் கட்டெறும்புகளை வாலை வடிப்பதன்மூலம் முதன் முதலில் பெறப்பட்டதால் ஃபார்மிக் அமிலம் தன் பெயரைப் பெற்றது. இப் பெயருக்கு மூலம் இலத்தீனில் **formicus** என்பது எறும்பைக் குறிக்கும். இதுபோலவே அசெட்டிக் அமிலம், புளித்த காடியிலுள்ளது ; இலத்தீனில் **acetum** என்பது காடியைக் (**vinegar**) குறிக்கும். நாட் பட்ட வெண்ணெயின் மணத்திற்குக் காரணமானது பியூட்ரிக் அமிலம் (**butter** வெண்ணெய்). இவ்வாறு பல அமிலங்கள் பெயர் பெற்றன.

இந்தப் பொதுமுறையில் ஒரு அமிலத்தில் பதிலியிட்ட இடங் களையோ அல்லது வேறு வினைபடு தொகுதிகள் இணைந்த இடங்களையோ குறிப்பதற்குக் கிரேக்க எழுத்துகளைப் பயன்படுத்துகிறோம். கிரேக்க எழுத்து அல்ஃபா α, என்பது வினைபடு தொகுதியான கார்பாக்சிலிக் தொகுதியுடன் இணைந்துள்ள கரியணுவைக் குறிக்கும். இது கார்பாக்சிலிக் கரியணுவைக் குறிப்பதில்லை. எனவே, கிரேக்க

எழுத்துகள் $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ என்பவை IUPAC முறையின் 2, 3, 4, 5, 6 ஆகிய இடங்களைக் குறிப்பன.

$$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}H{\cdot}COOH$$

IUPAC 2 - குளோரோ பியூட்டனாயிக் அமிலம்

பொது : α - குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலம்.

$$\overset{CH_3}{\overset{|}{CH_3{\cdot}CH}} - \overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$$

IUPAC : 3, 4 - இரு மீதைல் பென்டனாயிக் அமிலம்.

(3, 4 - **dimethyl pentanoic acid**)

பொது : β, γ - இரு மீதைல் வாலெரிக் அமிலம்.

(β, γ - **dimethyl valeric acid**)

பொதுமுறையில் கிரேக்க எழுத்துகளையும், IUPAC முறையில் எண்களையும் பயன்படுத்துகிறோம். இந்த இரண்டையும் கலப்பது நல்ல வழக்கு அன்று. α-குளோரோ பியூட்டனாயிக் அமிலம் எனும் பெயர் ஏற்றுக்கொள்ளத் தக்கதன்று. பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகளினின்றும் பெயரிடும் முறை விளங்கும்.

$$\underset{3}{CH_3} - \underset{2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}} - \underset{1}{COOH}$$

IUPAC : 2 - மீதைல் புரோப்பனாயிக் அமிலம்.

பொது : ஐசோபியூட்ரிக் அமிலம்.

$$\underset{4}{CH_3}{\cdot}\underset{3}{CH} = \underset{2}{CH}{\cdot}\underset{1}{COOH}$$

IUPAC : 2 - பியூட்டீனாயிக் அமிலம்.

(2 - **butenoic acid**)

பொது : குரோட்டானிக் அமிலம்.

(**crotonic acid**)

$$\underset{5}{HOOC}{\cdot}\underset{4}{CH_2}{\cdot}\underset{3}{CH} = \underset{2}{CH}{\cdot}\underset{1}{COOH}$$

IUPAC : 2 - பென்டீன் டையாயிக் அமிலம்.

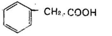
(2 - **pentene dioic acid**)

$CH_3{\cdot}C{\equiv}C{\cdot}COOH$
4 3 2 1

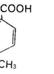
IUPAC : 2 பியூட்டைனாயிக் அமிலம்.
(2 - butynoic acid)

$CH_2{=}CH{\cdot}CH{=}CH{\cdot}COOH$
5 4 3 2 1

IUPAC : 2 : 4 - பென்ட்ட டையீனாயிக் அமிலம்.
(2 : 4 penta dienoic acid)

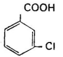


IUPAC : ஃபீனைல் எத்தனாயிக் அமிலம்.
(phenyl ethanoic acid)
பொது : ஃபீனைல் அசெட்டிக் அமிலம்.



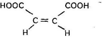
IUPAC : *p*-டொலுயிக் அமிலம் அல்லது *p* மீதைல் பென்சாயிக் அமிலம்.
பொது : (*p* - toluic acid or p-methyl benzoic acid)

கார்பாக்சிலிக் அமில முறை : 4-மீதைல் பென்சீன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் (4 - methyl benzene carboxylic acid)



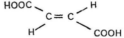
IUPAC & பொது { *m*-குளோரோ பென்சாயிக் அமிலம்.
(*m*-Chloro benzoic acid)

கார்பாக்சிலிக் அமிலமுறை: 3–குளோரோ பென்சீன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம். (3 - Chloro benzene carboxylic acid)



IUPAC: ஒரு பக்க பியூட்டீன் டையாயிக் அமிலம்.
(cis-butene dioic acid)

பொது: மலீயிக் அமிலம்.
(maleic acid)

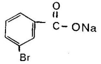


IUPAC: மாறு-பியூட்டீன் டையாயிக் அமிலம்.
(trans-butene dioic acid)

பொது: ஃபியூமாரிக் அமிலம்.
(fumaric acid)

(ஈ) **உப்புகளின் பெயர்கள்:** கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் உப்புகளின் பெயர்கள், எதிர் அயனியின் (cation) பெயரை அடுத்துக் கார்பாக்சிலேட் நேர்அயனியின் (carboxylate anion) பெயருடன் கொண்டு அமைக்கப்படுகின்றன. கனிம அமிலங்களின் உப்புகளுக்குப் பெயரிடுவதுபோல் அமிலத்தின் பெயரிலுள்ள ic (யிக்) விகுதியை அகற்றிவிட்டு அதற்குப் பதிலாக **–ate** (ஏட்) என்ற விகுதியைச் சேர்க்கிறோம்.

$CH_3\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}OK$ பொட்டாசியம் அசெட்டேட் அல்லது பொட்டாசியம் எத்தனோவேட் (potassium ethanoate)



சோடியம் *m*-புரோமோ பென்சோவேட்
(sodium *m*-bromobenzoate)

கொழுப்பு அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள்

1. ஆல்கஹால் ஆல்டிஹைடுகளிலிருந்து: ஓரிணைய ஆல்க ஹால் ஆல்டிஹைடுகளை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து அமிலங்களைத் தயாரிக்கலாம். வணிக முறையில் பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட் கந்தக அமில ஆக்சிஜன் ஏற்றியைக் கொண்டோ அல்லது வினையூக்கிகள் முன்னிலையில் வாயு மண்டல ஆக்சிஜனைச் செலுத்தியோ இவைகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. சிற்சில சமயங்களில் நுண்ணுயிர்களின் மூலம் (micro-organism) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தும் தயாரிக்கப்படு கின்றன.

$$CH_3.CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

ஈதைல் ஆல்கஹால் — அசெட்டால் டிஹைடு — அசெட்டிக் அமிலம்.

2. அல்க்கைல் சயனைடுகளை நீராற் பகுக்கும் முறை: அல்க்கைல் சயனைடுகளை நீரிய அமிலங்களால் நீராற் பகுக்கும்பொழுது அமிலங்கள் உண்டாகின்றன.

$$CH_3CN + 2H_2O \longrightarrow CH_3COONH_4$$

மீதைல் சயனைடு — அம்மோனியம் அசெட்டேட்

$$CH_3COONH_4 + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NH_4Cl$$

அசெட்டிக் அமிலம்

ஹைட்ரஜன் சயனைடை நீராற் பகுக்கும்பொழுது ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கின்றது.

$$HCN - 2H_2O + HCl \rightarrow HCOOH + NH_4Cl$$

இவ் வினையின் வழிமுறை

$$R-C\equiv N \xrightarrow{H_2O} \left[R-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=NH \right] \rightarrow$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-NH_2 \xrightarrow{H_2O} RCOOH + NH_3$$

தகுந்த முன்னெச்சரிக்கைகளுடன் இவ் வினையைச் செய்தால் அமைடைப் பெறலாம்.

3. கிரிக்னடு தொகுப்பு: கிரிக்னடு வினைப்பொருளின் ஈதர் கரைசலுக்குள் கார்பன் டை ஆக்சைடைச் செலுத்தி உண்டாகும் சேர்க்கைப் பொருளைக் (addition product) கனிம அமிலங்களால் நீராற் பகுத்துக் கொழுப்பு அமிலங்கள் உண்டாக்கப்படுகின்றன.

$$R.MgX + CO_2 \rightarrow R-COO-MgX$$

$$R{:}MgX + O=C=O \rightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-OMgX$$

$$RCOOMgX + HCl \rightarrow RCOOH + MgXCl$$

4. எஸ்ட்டர்களை நீராற் பகுக்கும் முறை: கனிம அமிலங்களின் மூலம் நீராற்பகுக்கும் பொழுது எஸ்ட்டர்கள் அமிலங்களைக் கொடுக்கும்.

$$RCOOR' + HOH \rightarrow RCOOH + R'OH$$

எஸ்ட்டர் அமிலம் ஆல்கஹால்

ஒரு சயனைடை உண்டாக்கி அதை நீராற் பகுத்துக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் உண்டாக்கும் முறையைப் பயன்படுத்தி, ஓர் அலிஃபாட்டிக் ஹாலைடிலிருந்து ஒரு கரி அணு அதிகமாக உள்ள கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை உண்டாக்கலாம். பின்வரும் வினை இம் முறையைக் குறிக்கின்றது.

$$(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + KCN \xrightarrow{\text{ஆவிமீட்புக் கொதித்தல்}}$$

$$(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN + KBr$$

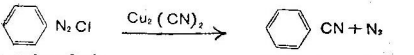
$$\downarrow KOH + H_2O \text{ ஆவிமீட்புக் கொதிமுறை.}$$

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2CH_2 \cdot COOK + NH_3$$

$$\downarrow H_2SO_4$$

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + KHSO_4$$

அரோமாட்டிக் அமிலங்களையும் அவற்றிற்குரிய சயனைடுகளை நீராற் பகுப்பதன்மூலம் பெறலாம். எனினும் அரைல் சயனைடுகளை (**aryl cyanides**) நேரடியாக அரைல் ஹாலைடுகளுடன் சோடியம் சயனைடை வினைப்படுத்திப் பெறமுடியாது. இவற்றை டையசோனியம் உப்புகள் மூலமே பெறமுடியும்.



டையசோனியம் குளோரைடு ∴ பீனைல் சயனைடு

சயனைடுகளை நீராற் பகுப்பதுபோல, கிரிக்னர்டு வினைப் பொருளின்மூலம் அமிலங்களைப் பெறும் முறையில், முதலில் எடுத்துக் கொள்ளும் அல்க்கைல் தொகுதியில் உள்ள கரியணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் காட்டிலும் ஒரு கரியணு அதிகம் கொண்ட கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைப் பெறமுடியும்.

5. இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களிலிருந்து தயாரித்தல்: இரண்டு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளை ஒரே கரிம அணுவில் கொண்டுள்ள

ஈரடிய் (dibasic) அமிலத்தைச் சூடாக்கினல், ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

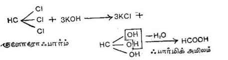
$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{\Delta} CH_3COOH + CO_2\uparrow$$

மலோனிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலம்

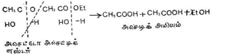
$$HOOC-COOH \xrightarrow{\Delta} HCOOH + CO_2\uparrow$$

ஆக்சாலிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலம்

6. **மும்ஹாலோஜன் வழிப்பொருள்களை நீராற் பகுத்தல் :** மூன்று ஹாலோஜன் அணுக்களையும் ஒரே கரிம அணுவில் கொண்டுள்ள ஃபாரபின் வழிப்பொருள்களை நீராற் பகுக்கும்பொழுது இவ் வமிலங்கள் கிடைக்கும். காட்டாக, குளோரோஃபார்மை, நீரில் அல்லது ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கொண்டு நீராற் பகுத்தால் ஃபார்மிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



7. அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர், மலோனிக் எஸ்ட்டர் ஆகியவைகளிலிருந்தும் இவ்வமிலங்களைத் தயாரிக்கலாம்.



$$EtOOC-CH_2-COOEt \xrightarrow{H^2O} HOOCCH_2COOH \xrightarrow[150^\circ]{\Delta}$$

மலோனிக் எஸ்ட்டர் மலோனிக் அமிலம்

$$CH_3COOH + CO_2$$

அசெட்டிக் அமிலம்

பௌதிக இயல்புகள் : இவைகள் திட அல்லது திரவநிலையில் இருக்கும். இக் குடும்பத்தின் முதல் மூன்று அமிலங்கள் அருவருக்கத்

கொழுப்பு அமிலங்கள் பௌதிக மாறிலிகள்

பொதுப்பெயர்	IUPAC பெயர்	வாய்பாடு	உ. நிலை °C	கொ. நிலை °C
ஃபார்மிக் அமிலம்	மெதனுயிக் அமிலம்	$HCOOH$	8·4	100·7
அசெட்டிக் அமிலம்	எத்தனுயிக் அமிலம்	CH_3COOH	16·6	118·2
புரோப்பியோனிக் அமிலம்	புரோப்பனுயிக் அமிலம்	C_2H_5COOH	−20·8	141·3
n-பியூட்டிரிக் அமிலம்	பியூட்டனுயிக் அமிலம்	C_3H_7COOH	− 5·5	164
n-வாலரிக் அமிலம்	பென்ட்டனுயிக் அமிலம்	C_4H_9COOH	−34·5	186·3
n-கேப்ராயிக் அமிலம்	ஹெக்சனுயிக் அமிலம்	$C_5H_{11}COOH$	− 3·9	205·3
n-ஹெப்டிலிக் அமிலம்	ஹெப்டனுயிக் அமிலம்	$C_6H_{13}COOH$	− 7·4	223
n-கேப்ரிலிக் அமிலம்	ஆக்டனுயிக் அமிலம்	$C_7H_{15}COOH$	16·3	239
n-கேப்ரிக் அமிலம்	டெக்கனுயிக் அமிலம்	$C_9H_{19}COOH$	31·3	268·7
பால்மிடிக் அமிலம்	ஹெக்ஸா டெக்கனுயிக் அமிலம்	$C_{15}H_{31}COOH$	62·7	—
மார்க்கரிக் அமிலம்	ஹெப்டா டெக்கனுயிக் அமிலம்	$C_{16}H_{33}COOH$	61·2	—
ஸ்டீயரிக் அமிலம்	ஆக்டா டெக்கனுயிக் அமிலம்	$C_{17}H_{35}COOH$	69·9	—

தக்க நெடியையும் நீரில் கரையும் தன்மையையும் உடையன. இவற்றினும் மூத்த அமிலங்கள் ஓரளவே நீரில் கரையும் எண்ணெய்த் திரவங்களாகும். பத்துக் கரியணுக்களுக்கு மேல் கொண்ட அமிலங்கள் நெடியற்ற, நீரில் கரையாத மெழுகு போன்ற திடப்பொருள்கள். மூலக்கூறு எடை அதிகரிக்கும்பொழுது இவ் வமிலங்களின் கொதிநிலையும் அதிகமாகும். ஆனல், அவற்றின் உருகுநிலை ஒரே சீராக உயர்வதில்லை. இரட்டைப்படை கரியணுவைக் கொண்ட அமிலங்களின் உருகுநிலையானது ஒற்றைப்படைக் கரியணுவைக் கொண்ட அமிலங்களின் உருகுநிலையைவிட அதிகம். இக் குடும்பத்தின் ஆரம்ப அமிலங்கள் இணை மூலக்கூறுகளாக (associated molecules) உள்ளன.

வேதி இயல்புகள் : இவ்வமிலங்களின் வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட வாறு ஐந்து வகையாகப் பிரிக்கலாம்.

1. பதிலீட்டுக்குட்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுவின் வினைகள்.
2. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் வினைகள்.
3. கார்பனைல் தொகுதியின் வினைகள்.
4. கார்பாக்சிலிக் தொகுதியைப் பாதிக்கும் வினைகள்.
5. அல்க்கைல் தொகுதியில் பதிலீட்டு வினைகள்.

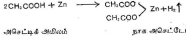
1. பதிலீட்டுக்குட்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுவின் வினைகள்

நீரில் கரையும் இவ்வமிலங்களின் கரைசல்கள் நீல லிட்மஸைச் சிவப்பாக்கும்; இவ் வினை கார்பாக்சில் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு அயனியாவதால் நடைபெறுகிறது.

$$RCOOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$$

இவை கனிம அமிலங்களைவிடக் குறைந்த வலிமையுடையவை. அமிலத்தன்மை, மூலக்கூறு எடை அதிகரிக்கும்பொழுது குறைகிறது.

(அ) உலோகங்களுடன் வினை : எல்லா அமிலங்களைப் போலவே இவை உலோகங்களுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜன் வாயுவை வெளியாக்கும்.



அசெட்டிக் அமிலம் நாக அசெட்டேட்

(ஆ) உப்பு உண்டாதல் : காரங்களும், உலோக ஆக்சைடுகளும், கார்பனேட்டுகளும் இவற்றை முறித்து உப்புகளைக் கொடுக்கும்.

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

சோடியம் அசெட்டேட்

$$2CH_3COOH + ZnO \longrightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2O$$

நாக அசெட்டேட்

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

கொழுப்பு அமிலங்கள் நீரில் கரைந்தாலும் கரையாவிடினும் கார்ப னேட்டுகளிலிருந்து கார்பன் டைஆக்சைடை வெளியேற்றுகின்றன. எனவே, இவ் வினையைக்கொண்டு இவைகளை ஆல்கஹால், ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் முதலியவற்றிலிருந்து வேறுபடுத்தியறியலாம்.

2. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் வினைகள்

ஹைட்ராக்சில் தொகுதிக்குப் பதிலாக அல்க்கைல் தொகுதி, குளோரின், அமினோ தொகுதி ஆகியவற்றை நுழைத்து முறையே எஸ்ட்டர், அமிலக் குளோரைடு, அமைடு ஆகியவற்றை உண்டாக்கலாம்.

(அ) **எஸ்ட்டர் உண்டாதல் :** அமிலத்தை ஆல்கஹாலுடன் கலந்து ஒரு நீர் நீக்கியின் முன்னிலையில் சூடாக்கினால் எஸ்ட்டர் உண்டாகும்.

$$RCOOH + R'OH \rightarrow RCOOR' + H_2O$$

அமிலம் ஆல்கஹால் எஸ்ட்டர்

(ஆ) **அமிலக் குளோரைடு உண்டாதல் :** அமிலத்தைப் பாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுடனோ அல்லது முக்குளோரைடுடனோ கலந்தால், ஹைட்ராக்சில் தொகுதி குளோரின் அணுவால் பதிலிடப்பட்டு, அமிலக் குளோரைடு உண்டாகிறது.

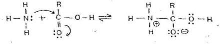
$$RCOOH + PCl_5 \rightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

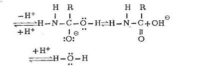
(இ) **அமைடு உண்டாதல் :** அமிலத்தின் அம்மோனியம் உப்பைச் சூடாக்கினால் நீர் வெளிப்பட்டு அமைடு உண்டாகிறது.

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3CONH_2 + H_2O$$

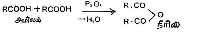
அம்மோனியம் அசெட்டேட் அசெட்டமைடு

வினைவழிமுறை (mechanism)



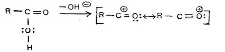


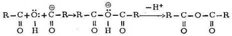
(ஈ) அமில நீரிலிகள் உண்டாதல் : இவ்வமிலங்களைப் பாஸ்ஃபரஸ் ஐந்தாக்சைடு போன்ற வலிமையான நீர் நீக்கிகளுடன் வினைப்படுத்தும் பொழுது, அமிலத்தின் இரு மூலக்கூறுகளிலிருந்து நீர் மூலக்கூறு வெளிப்பட்டு நீரிலி உண்டாகிறது.



வினைவழிமுறை (mechanism)

முதலில் ஃபாஸ்வர அணுக்கள் ஹைட்ராக்சில் ஆக்சிஜன் அணுக்களுடன் அணைவுகொண்டு, ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பிரிக்கின்றன ; இதனால் அசைலி கார்போனியம் அயனி உண்டாகிறது. இந்த அயனி உடனே வேறு அமில மூலக்கூறுகளுடன் வினைபடுகிறது.





3. கார்பனைல் தொகுதியின் வினைகள்

கார்பாக்சில் தொகுதி கார்பனைல் தொகுதியைக் கொண்டிருப்பினும் அதற்குரிய வினைகளைக் காட்டுவதில்லை. இதற்குக் கார்பாக்சிலேட் அயனியின் உடனசைவே காரணமாகும். இருப்பினும், கார்பனைல் தொகுதியை $-CH_2$ தொகுதியாக ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் செய்யலாம். குறைந்த கரியணுக்கள் கொண்ட அமிலங்கள் இவ் வினைக்கு உட்படுவதில்லை. அதிக கரியணுக்களைக் கொண்ட கொழுப்பு அமிலங்களை

நிக்கல் முன்னிலையில் அழுத்தம் கொண்ட ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் செலுத்தியோ அல்லது லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு கொண்டோ ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் செய்யலாம்.

$$C_{11}H_{23}COOH \xrightarrow[Ni]{H_2} C_{11}H_{23}CH_2OH$$

லாரிக் அமிலம் லாரைல் ஆல்கஹால்

4. கார்பாக்சில் தொகுதியைப் பாதிக்கும் வினைகள்

தகுந்த சூழ்நிலையில் கார்பாக்சிலிக் தொகுதியை ஹைட்ரஜன் அணுவாலும் ஆல்டிஹைடு தொகுதியாலும், $-COR$ தொகுதியாலும், ஹாலோஜென் அணுவாலும் பதிலிட்டு, முறையே ஆல்கேன்களையும், ஆல்டிஹைடுகளையும், கீட்டோன்களையும், ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளையும் பெறலாம்.

(அ) **ஆல்கேன்கள் உண்டாதல்:** அமிலத்தின் சோடிய உப்பைச் சோடாச் சுண்ணும்புடன் (soda lime) கலந்து உருக்கும்பொழுது ஆல்கேன் உண்டாகிறது.

$$RCOONa + NaOH \rightarrow RH + Na_2CO_3$$

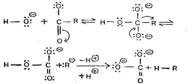
சோடியம் உப்பு ஆல்கேன்

அல்லது

$$RCO\overset{\ominus}{O} + \overset{\ominus}{OH} \rightarrow R-H + CO_3^{\ominus\ominus}$$

வினைவழி (Mechanism)

இந்த வினைகளுக்குக் கார்பாக்சிலிக் நீக்கம் (decarboxylation) எனப்பெயர். இந்த வினையில் ஹைட்ராக்சிலிக் அயனி பயன்படுவதால் இஃது ஓரப்பிளவு வழி (heterolytic) அல்லது அயனிவழி வினையாகும் எனக் கருதப்படுகிறது.



(ஆ) **ஆல்டிஹைடு உண்டாதல்:** அமிலத்தின் கால்சியம் உப்பைக் கால்சியம் ஃபார்மேட்டுடன் கலந்து சூடாக்கினுல் ஆல்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$(CH_3COO)_2Ca + Ca(OOCH)_2 \rightarrow 2CH_3CHO + 2CaCO_3$$

கால்சியம் அசெட்டேட்   கால்சியம் ஃபார்மேட்   அசெட்டால்டிஹைடு

(இ) **கீட்டோன்கள் உண்டாதல்:** அமிலங்களின் கால்சியம், பாரியம், மாங்கனீசு, ஈய உப்புகளைக் காய்ச்சி வடித்தால் கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன.

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{\Delta} CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

கால்சியம் அசெட்டேட்   அசெடோன்

அல்லது $2R{\cdot}CO\overset{\ominus}{O} \longrightarrow R-CO-R + CO_3^{\ominus\ominus}$

(ஈ) **அல்க்கைல் ஹாலைடு உண்டாதல்:** ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் வெள்ளி உப்பானது, கரிநாற்குளோரைடில் (**carbon-tetrachloride**) கரைந்துள்ள புரோமினுடன் வினைபடும்பொழுது அல்க்கைல் புரோமைடைக் கொடுத்து, கரி ஈராக்சைடை இழக்கிறது.

$$R-COOAg^{+} + Br_2 \rightarrow R-Br + CO_2 + AgBr$$

இதுபோலவே அல்க்கைல் அயோடைடையும் உண்டாக்கலாம்.

(உ) கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுடைய சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உப்புகளின் திண் கரைசல்களை (**concentrated solutions**) மின்னுற் பகுக்கும்பொழுது அல்க்கேன்கள் உண்டாகின்றன. இதற்குக் கோல்ப்முறை (**Kolbe's method, 1849**) என்று பெயர்.

நேர்மின்வாயில் (anode) நடைபெறும் வினை

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus} \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}: + e$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}: \longrightarrow R^{\circ} + :O=C=O:$$

$$2R^{\circ} \longrightarrow R-R$$

இங்கு இயங்கு உறுப்புகள் உண்டாவதாகக் கருதப்படுகிறது. இவ் வினையின்போது சிறிதளவு அல்க்கீன்களும் எஸ்ட்டர்களும்

துணைப் பொருள்களாகக் கிடைக்கின்றன. இவை உண்டாவதைப் பின் வரும் வினைகளால் விளக்கலாம்.

$$R'-CH_2-\dot{C}H_2 \rightarrow R'\cdot CH=CH_2+H_2^{\circ}$$

$$2H^{\circ} \rightarrow H_2$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot + R\cdot \rightarrow R-\underset{\underset{:O:}{\|}}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-R$$

5. அல்க்கைல் தொகுதிகளின் பதிலீட்டு வினைகள்

வினையூக்கிகள் உடனிருக்க அல்லது சூரிய ஒளி படும்பொழுது குளோரின், புரோமின் ஆகியவை அமிலங்களுடன் சேர்ந்து பதிலீட்டு வினைபொருள்களைத் தரும். இங்கு வினையூக்கிகளாகச் சிறிது அயோடின் அல்லது சிவப்புப் பாஸ்வரம் அல்லது ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் பயன் படுகின்றன.

$$\underset{\text{அசெட்டிக் அமிலம்}}{CH_3\cdot COOH}+Cl_2 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{ஒற்றைக் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்}}{CHCl\cdot COOH} \xrightarrow{-HCl}$$

$$\underset{\text{இரு குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்}}{CHCl_2\cdot COOH}+Cl_2 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{முக்குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்}}{CCl_3\cdot COOH}$$

இவ் வினைகளில், கார்பாக்சில் தொகுதிக்கு அடுத்த (α) கரியணுவிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு பதிலீட்டு வினைக்குள்ளாகிறது.

$$\underset{\text{புரோப்பியானிக் அமிலம்}}{CH_3\cdot CH_2\cdot COOH}+Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{α- குளோரோ புரோப்பியானிக் அமிலம்}}{CH_3\cdot CHCl\cdot COOH}+HCl$$

அமிலங்களைவிட அமிலக் குளோரைடுகள் விரைவில் பதிலீட்டு வினைக் குள்ளாவதால் ஃபாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரைடு கொண்டு அமிலங்களை முதலில் அமிலக் குளோரைடாக மாற்றியபின் எளிதில் பதிலீட்டு வினைபொருள்களைப் பெறலாம்.

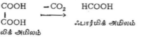
6. ஆக்சிஜன் ஏற்றம்

ஃபார்மிக் அமிலம் நீங்கலாக ஏனைய அமிலங்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைவதில்லை. ஆக்சிஜன் ஏற்றிகளுடன் அமிலங்களை நெடுநேரம் காய்ச்சினால், நீரும் கார்பன்டை ஆக்சைடும் உண்டாகின்றன. ஃபார்மிக் அமிலம் நீரையும் கார்பன்டை ஆக்சைடையும் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தின்போது விளைவிக்கின்றது.

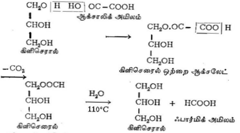
தனித்தனி அமிலங்கள்

ஃபார்மிக் அமிலம், HCOOH : இஃது எறும்புகளில் மிகுந்திருப்பதால் இப் பெயர் பெற்றது. (லத்தீன் மொழியில் ஃபார்மிகா என்றால் எறும்பைக் குறிக்கும்.) புத்தம் புதிய தேன், வியர்வை, சிறுநீர் ஆகியவற்றிலும் இஃது உள்ளது. இதனை மேற்கூறிய பொது முறைகள் மூலம் தயாரிக்கலாம்.

ஆய்வுக்கூடத் தயாரிப்பு : கிளிசெராலையும் ஆக்சாலிக் அமிலப் படிகங்களையும் கலந்து 110°C-ல் காய்ச்சினால் ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கின்றது. ஆக்சாலிக் அமிலப் படிகங்களைத் தனியே காய்ச்சினாலும் இது கிடைக்கும். ஆனால், கிளிசெரால் இருப்பின் ஃபார்மிக் அமிலத்தின் விளைவு அதிகரிக்கும்.



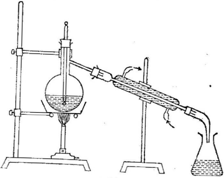
கிளிசெரால் இருக்கும்பொழுது கீழ்க்கண்ட வினைகள் நடைபெறுகின்றன. இது முதலில் ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து கிளிசெரால் ஒற்றை ஆக்சலேட்டைத் தரும். இது கார்பன்டை ஆக்சைடை வெளியேற்றி கிளிசெரைல் ஒற்றை ஃபார்மேட்டைக் கொடுக்கும். இவ் வினைபொருள் நீரால் பகுக்கப்பட்டு, கிளிசெராலையும் ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் அளிக்கும்.



கார்பன்டை ஆக்சைடு வெளியேறுவது நின்றவுடன் மேற்கொண்டு ஆக்சாலிக் அமிலப் படிகங்களைச் சேர்த்தால் கிளிசெரால் மீண்டும்

அவற்றுடன் வினைபுரிந்து அமிலத்தைத் தரும். ஆகவே, இம் முறையில் சிறிதளவு கிளிசெரால் பெருமளவு ஆக்சாலிக் அமிலத்தை ஃபார்மிக் அமிலமாக மாற்றவல்லது.

30 கிராம் நீரற்ற கிளிசெராலும் 30 கிராம் ஆக்சாலிக் அமிலமும் கொண்ட கலவையை வடிகுடுவையில் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். குடுவையின் பக்கக் குழாயைக் குளிர்வியுடன் இணைத்துக்கொண்டபின், வெப்பமானியின் அடிப்பாகம் திரவத்தினுள் மூழ்கி இருக்குமாறு செருகவேண்டும். குடுவையை மணல் தட்டின்மீது வைத்து, வெப்ப நிலை 110°C வரும்வரை மெதுவாகக் காய்ச்சினால், கார்பன்டை ஆக்சைடு வாயுவும், ஃபார்மிக் அமிலமும் நீரும் கலந்த வடிதிரவமும் கிடைக்கும். கார்பன்டை ஆக்சைடு வாயு வெளியேறுவது குறைந்தவுடன் மீண்டும் ஆக்சாலிக் அமிலப் படிகங்களைச் சேர்த்துச் சூடுபடுத்த வேண்டும். இம் முறையில் கிடைக்கும் அமிலம் நீர்கலந்தே இருக்கும்.



படம் 9

நீரற்ற ஃபார்மிக் அமிலம் தயாரித்தல் : ஃபார்மிக் அமிலத்தின் கொதிநிலை 100·5°C ஆக இருப்பதால், காய்ச்சி வடிப்பதன் மூலம் நீரிலிருந்து இதனைப் பிரித்தெடுக்க இயலாது. நீர்கலந்த அமிலத்தைச் சூடாக்கி, ஈயக் கார்பனேட் கரைசலுடன் கலந்தால், ஈய ஃபார்மேட் கரைசல் கிடைக்கும். இதனைச் சூடான நிலையிலேயே வடித்துக் குளிரவைத்தால் இதன் படிகங்கள் வெளிப்படும். உலர்ந்த இப்

படிகங்களை நீண்ட குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு ஹைட்ரஜன் சல்பைடு வாயுவைச் செலுத்தினால் நீரற்ற ஃபார்மிக் அமிலம் கிடைக்கும். இதனைக் காய்ச்சி வடித்து மேலும் தூய்மையாக்கலாம்.

$$(HCOO)_2Pb + H_2S \rightarrow PbS + 2HCOOH$$

ஃபார்மிக் அமிலம்

வணிக முறையில் தயாரித்தல் : கரி ஓர் ஆக்சைடையும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடையும் அதிக அழுத்தத்தில் சூடாக்கி, இவ்வமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

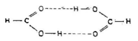
$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa$$

சோடியம்ஃபார்மேட்

இவ்வுப்பைக் கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் ஃபார்மிக் அமிலம் வெளிப்படும்.

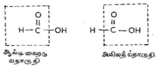
$$2HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4$$

இயல்புகள் : நீரற்ற ஃபார்மிக் அமிலம் மூக்கைத் துளைக்கும் நெடியுடைய நிறமற்ற திரவம் ஆகும். இஃது எளிதில் அரிக்கக் கூடியது; நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையக்கூடியது. ஹைட்ரஜன் இணைப்பின் காரணமாக இரு மூலக்கூறுகள் இணைந்தே இருப்பதால் இதன் கொதிநிலை அதிகமாக (100·5°C) உள்ளது.



படம் 10

வினைகள் : கார்பாக்சில் தொகுதியுடன் ஹைட்ரஜன் இணைந்துள்ள அமிலம் இஃது ஒன்றேதான். இதன் வடிவத்தை நோக்கினால், ஓர் ஆல்டிஹைடு தொகுதியும் அமிலத்தொகுதியும் இருப்பது தெரியவரும்.



ஆகவே அமிலம், ஆல்டிஹைடு ஆகியவற்றின் எல்லா வினைகளையும் புரியும்.

1. அமிலத்தொகுதியின் வினைகள்

ஃபார்மிக் அமிலம் வீரியமிக்கதொரு கொழுப்பு அமிலமாகும். இஃது அசெட்டிக் அமிலத்தைவிடப் பன்னிரு மடங்கு வலிமை பெற்றது; நீல லிட்மசைச் சிவப்பாக்கும்; கார்பனேட்டுகளிலிருந்து கரி ஈராக்சைடை வெளியேற்றும்; காரங்களுடன் வினைபுரிந்து ஃபார்மேட்டு களைத் தரும். இப்பார்மேட்டுகள் சூடுபட்டால் சிதைவுறும். எடுத்துக் காட்டாகச் சோடியம் ஃபார்மேட்டு சூட்டின் காரணமாகச் சிதைவுற்றுச் சோடியம் ஆக்சலேட்டையும் ஹைட்ரஜனையும் கொடுக்கும்.

$$2HCOONa \longrightarrow (COO)_2Na_2 + H_2$$

சோடியம் ஃபார்மேட் → சோடியம் ஆக்சலேட்டு

கால்சியம் ஃபார்மேட்டை மட்டும் தனியே சூடுபடுத்தினால் ஃபார்மால் டிஹைடு கிடைக்கும்.

$$(HCOO)_2Ca \longrightarrow HCHO + CaCO_3$$

கால்சியம் ஃபார்மேட்டு → ஃபார்மால் டிஹைடு

ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்து ஃபார்மிக் அமிலம் எஸ்ட்டர்களைத் தரும். காட்டாக, மீதைல் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து மீதைல் ஃபார்மேட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$HCOOH + HOCH_3 \rightarrow HCOOCH_3$$

மீதைல் ஃபார்மேட்டு

பாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடு இதனை ஃபார்மைல் குளோரைடாக மாற்றும். ஆனால் ஃபார்மைல் குளோரைடு நிலையற்றதாகையால் எளிதில் சிதைந்து ஹைட்ரஜன் குளோரைடையும் கரி ஓர் ஆக்சைடையும் தரும்.

$$HCOOH \xrightarrow{PCl_5} HCOCl \longrightarrow CO + HCl$$

ஃபார்மைல் குளோரைடு (நிலையற்றது)

2. ஆல்டிஹைடு தொகுதியின் வினைகள்

மற்ற அமிலங்களைப்போல அல்லாமல் கார்பாக்சில் தொகுதியுடன் ஓர் ஹைட்ரஜன் அணுமட்டுமே சேர்ந்திருப்பதால், ஃபார்மிக் அமிலத்தை எளிதில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யலாம்.

$$HCOOH \xrightarrow{[O]} H_2O + CO_2$$

ஆகவே ஆல்டிஹைடுகளைப்போலவே இது டோலன் வினைப்பொருளை யும், ஃபேலிங் கரைசலையும் ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்கின்றது.

$$HCOOH + Ag_2O \rightarrow 2Ag + CO_2 + H_2O$$

$$HCOOH + 2CuO \rightarrow Cu_2O + CO_2 + H_2O$$

ஆனால் இஃது ஆக்சைம், ஹைட்ரசோன் ஆகியவைகளைத் தருவதில்லை.

3. மற்ற வினைகள்

1. ஒருசில வினையூக்கிகளின் முன்னிலையில் ஃபார்மிக் அமிலம் அறைச்சூட்டிலேயே சிதைவுற்றுக் கார்பன்டை ஆக்சைடையும் ஹைட்ரஜனையும் கொடுக்கிறது.

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$$

2. அடர்கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடாக்கினால் இது கரி ஓர் ஆக்சைடைத் தருகின்றது.

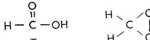
$$HCOOH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CO$$

பயன்கள்: இது சாயத் தொழிலில் சாய ஊன்றியாகவும், தோல் பதனிடு தொழிலில் கார நீக்கியாகவும், பழ ரசங்கள், இரப்பர் மரக் கசிவு ஆகியவற்றைப் பாதுகாக்கும் பொருளாகவும், மருத்துவத் துறையில் குடல் நோய்க்கு மருந்தாகவும் பயன்படுகிறது.

ஃபார்மிக் அமிலத்தின் அமைப்பு

1. ஃபார்மிக் அமிலத்தின் வீத வாய்பாடு, மூலக்கூறு வாய்பாடு இரண்டும் CH_2O_2

2. இவ் வாய்பாடு கொண்டு இதற்கு இருவகை வடிவங்களைத் தரலாம்.



I II

3. சோடியம் உலோகம் இதனுடன் வினைபுரிந்து சோடியம் ஃபார்மேட்டையும் (HCO_2Na) ஹைட்ரஜனையும் தருவதால், ஃபார்மிக் அமிலத்தின் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு எளிதில் பதிலீட்டுக்குட்படக்கூடிய தாக இருக்கும். மேலும், இவ்வமிலம் ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் சேர்ந்து ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கொடுப்பதால், ஒரு ஹைட்ராக்சில்

தொகுதியைக் கொண்டிருக்கவேண்டும். ஆகவே, I வடிவமே இதன் சரியான அமைப்பாகும்.

4. ஃபார்மிக் அமிலம் டோலன் வினைப்பொருளை ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்வதால், இதில் ஆல்டிஹைடு இருக்கவேண்டும்.

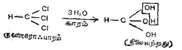
5. மீதைல் ஆல்கஹால் குளோரோஃபாரம் ஆகியவற்றினின்று தொகுப்பு மூலம் இதனைப் பெறமுடிவதனுல் இவ் வடிவம் I என்பது மேலும் உறுதியாகிறது.

(a)

$$CH_3OH \xrightarrow{[O]} H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \xrightarrow{[O]} H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$$

மீதைல் ஆல்கஹால் → ஃபார்மால் டிஹைடு → ஃபார்மிக் அமிலம்

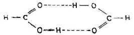
(b)



$$\xrightarrow{-H_2O} H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$$

ஃபார்மிக் அமிலம்

6. இதன் மூலக்கூறு எடையைவிட அதிகக் கொதிநிலை உடையதாதலால், ஃபார்மிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று இணைந்திருக்கவேண்டும். திரவநிலையில் இரு மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின்மூலம் இணைந்து உள்ளன.



அசெட்டிக் அமிலம்

எத்தனுயிக் அமிலம் (Ethanoic acid) **CH_3COOH:** பழங்காலந் தொட்டுப் பயன்படுத்தப்படுகின்ற இவ்வமிலம் புளித்த காடியிலும், தாவரங்களிலும், உயிரினங்களிலும், கழிவுப்பொருள்களிலும், பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்திலும் உள்ளது.

வணிக முறைத் தயாரிப்பு

1. கால்சியம் கார்பைடை நீராற்பகுத்துக் கிடைக்கும் அசெட்டிலினிலிருந்து அசெட்டிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது. அசெட்டிலின் வாயுவை மெர்க்குரிக் சல்ஃபேட் கலந்த சூடான நீர்த்த கந்தக அமிலத்தினுள் செலுத்தினால் அசெட்டால்டிஹைடு உண்டாகிறது. இதைக் (காற்றின் மூலம்) மாங்கனீசு அசெட்டேட் முன்னிலையில் 70°Cஇல் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[H_2SO_4 + HgSO_4]{H_2O} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

செயற்கை முறையில், ஈதைல் ஆல்கஹாலை உலோக வினையூக்கிகளின் துணைகொண்டு காற்றுவழி ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தும் அசெட்டிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

2. **நொதித்தல் முறை :** நீர்த்த அசெட்டிக் அமிலமான புளித்த காடியும் (**vinegar**) ஆல்கஹாலும் கலந்த கலவையை மைக்கோடெர்மா அசெட்டி என்னும் பூஞ்சையின் (**fungus**) உதவியால் நொதிக்க வைப்பதன் மூலம் அடையலாம். நீர்த்த ஆல்கஹால் அல்லது ஒயினைக் காற்றுப்படும்படி வைத்தால் காற்றிலுள்ள மைக்கோடெர்மா அசெட்டி கிருமிகள் ஆல்கஹாலில் படிந்து அசெட்டிக் அமிலமாக மாற்றுகின்றன.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{+O_2} CH_3COOH + H_2O$$

விரைவுக் காடி முறையில் (**quick vinegar process**) பல்துளைத் தட்டுகள் மேலும் கீழும் கொண்ட பெரிய மரப் பீப்பாய்களில் மைக்கோடெர்மா அசெட்டி கொண்டுள்ள புளித்த காடியில் நனைத்த பீச் மரச் சிறுசீத் தூள்கள் (**beach wood**) எடுத்துக்கொள்ளப்படுகின்றன ; பாஸ்பேட்டுகளும் சில கனிம உப்புகளும் கலந்த 10% ஆல்கஹாலை அதன் மீது தெளித்து ஆக்சிஜன் ஏற்றத்திற்குப் போதுமான அளவு காற்று உட்செலுத்தப்படுகிறது ; இஃது ஒரு வெப்ப வெளிவிடுவினையாதலின், வெப்பநிலை 35°Cயிலேயே இருக்குமாறு வைக்கப்படுகிறது ; இவ்வாறு பெறப்பட்ட புளித்தகாடியை மீண்டும் மீண்டும் மேற்கூறிய முறைக்குட்படுத்தி 6–10% அசெட்டிக் அமிலமுள்ள புளித்த காடி பெறப்படுகிறது. ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தை விரைவாக்க, மரத்தூள்களின் அதிகப் பரப்பளவு துணை புரிகிறது.

3. **பைரோலிக்னியஸ் அமிலம் :** காற்றுப்படாமல் மரக்கட்டைகளைச் சிதைத்து வடித்துப் பெறப்பட்ட பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்தில் அசெட்டிக் அமிலம் மிகுந்துள்ளது. பைரோலிக்னியஸ் அமில

வாயுவைச் சுண்ணும்பு நீரில் செலுத்தினுல், அதிலுள்ள அசெட்டிக் அமிலம் கால்சியம் அசெட்டேட்டாக மாற்றப்படுகிறது.

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(COOCH_3)_2 + 2H_2O$$

இக் கால்சியம் அசெட்டேட் கரைசலைக் காய்ச்சிப் பெறப்பட்ட உப்பைக் கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால் அசெட்டிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4$$

இவ் வடி திரவத்தில் 60–70% அசெட்டிக் அமிலம் உள்ளது.

தூய அசெட்டிக் அமிலம் : தூய்மையான அசெட்டிக் அமிலத்தை 17°Cக்கும் கீழ் குளிரச் செய்தால் பனிக்கட்டி போன்று படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. இத் தூய அமிலத்தைப் பெற அசெட்டிக் அமிலத்தைச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கொண்டு நடுநிலையாக்கியபின் காய்ச்சி, சோடியம் அசெட்டேட் உப்பு ($CH_3COONa.3H_2O$) பெறப் படுகிறது.

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

இவ்வுப்பை மேலும் காய்ச்சுவதன் மூலம் அதிலுள்ள நீர் மூலக் கூறுகள் வெளியேற்றப்படுகின்றன. அதன் பின்னர் அடர்கந்தக அமிலத்தினுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால் தூய அசெட்டிக் அமிலம் (**glacial acetic acid**) கிடைக்கிறது.

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + Na_2SO_4.$$

இயல்புகள் : தூய அசெட்டிக் அமிலம் ஒரு நிறமற்ற திரவம்; கொதிநிலை 118°C ; உருகுநிலை 17°C ; புளித்த காடி மணம் உடையது ; எளிதில் அரிக்கக்கூடியது ; நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியவற்றுடன் எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கக் கூடியது. அயோடின், கந்தகம் மற்றும் கரிமப் பொருள்கள் இதில் கரைகின்றன. திரவ நிலையில் இதன் மூலக்கூறுகள் கூட்டு சேர்ந்துள்ளன (**associated**). நைட்ரிக், ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலங்களைவிட வலிமை குறைந்ததொரு வலிவில்லா (**weak**) அமிலமாகும். இதன் உப்புகளான அசெட்டேட்கள் பொதுவாக நீர்கொண்ட படிகங்களாக உள்ளன. இவ்வமிலம் கொழுப்பு அமிலங்களின் எல்லா வினைகளையும் புரிகின்றது.

பயன்கள் : நீர்த்த அசெட்டிக் அமிலமுள்ள புளித்த காடி சமய லுக்குப் பயன்படுகின்றது. கரை பொருளாகவும் வினைப்பொருளாகவும் இது பயன்படுகின்றது. நிறம் ஊன்றிகளான இரும்பு, அலுமினிய அசெட்டேட்டுகள் வர்ணப் பொருள்களான (**pigments**) ஈய, தாமிர அசெட்டேட்டுகள் மருத்துவத்துறையில் பயன்படும் ஈய அசெட்டேட்டு

ஆகியவற்றைத் தயாரிக்க இவ்வமிலம் பயன்படுகின்றது. மேலும் ஈதைல் அசெட்டேட், அமைல் அசெட்டேட், ஒற்றைக் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் போன்ற இன்றியமையாத பொருள்களுக்கும் இது மூலப் பொருளாக விளங்குகிறது. செயற்கைப் பட்டுத் தயாரிக்கத் தேவையான செல்லுலோஸ் அசெட்டேட் பெற இவ்வமிலம் மிகுதியாகப் பயன்படுகிறது.

சோதனைகள்

1. அசெட்டிக் அமிலம் தனக்கே உரித்தான நெடி உடையது.

2. ஈதைல் ஆல்கஹால், அடர்கந்தக அமிலம், அசெட்டிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் கலவையைச் சூடாக்கினால் நறுமணம் கமழும் ஈதைல் அசெட்டேட் உண்டாகிறது.

3. காரங்களின் உலர்ந்த அசெட்டேட் உப்புகளை ஆர்சினியஸ் ஆக்ஸைடுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினால், அருவருக்கத்தக்க காகோடைல் ஆக்ஸைடு $(CH_3.As.CH_3)_2O$ உண்டாகிறது.

4. மேலும் இவ்வமிலம் அம்மோனியாவில் கரைந்த வெள்ளி நைட்ரேட்டை வெள்ளியாக ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்வதில்லை.

அசெட்டிக் அமிலத்தின் வடிவ அமைப்பு

1. இதன் வீத வாய்பாடு CH_2O
2. இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_2H_4O_2$
3. இதில் ஒரு மீதைல் தொகுதி இருப்பது கீழ்க்கண்ட வினைகளிலிருந்து தெரிய வருகின்றது.

(அ) அசெட்டிக் அமிலத்துடன் குளோரினைச் செலுத்தினால் மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்குப் பதில் மூன்று குளோரின் அணுக்கள் அமர்கின்றன.

$$C_2H_4O_2 + Cl_2 \rightarrow C_2H_3ClO_2 \xrightarrow{Cl_2}$$

$$C_2H_2Cl_2O_2 \xrightarrow{Cl_2} C_2HCl_3O_2$$

(ஆ) மீதைல் அயோடைடை மீதைல் சயனைடாக மாற்றி நீராற் பகுத்தால் அசெட்டிக் அமிலம் விளைகிறது.

$$CH_3I \xrightarrow{KCN} CH_3CN \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH$$

கரி ஈராக்சைடும் மீதைல் சோடியமும் சேர்ந்து சோடியம் அசெட்டேட் கொடுப்பதிலிருந்து, இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் இரண்டாவது கரியணுவுடன் இணைந்துள்ளன எனத் தெரிகிறது.

$$CH_3Na + CO_2 \longrightarrow CH_3COONa$$

சோடியம் மீதைல்   சோடியம் அசெட்டேட்

4. அசெட்டிக் அமிலத்தை ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் வினைபுரிய வைத்தால், அசெட்டைல் குளோரைடும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் உண்டாகின்றன.

$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl + HCl$$

இதனிலிருந்து, அசெட்டிக் அமிலத்தில் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதி உள்ளது என்பது தெரிகிறது.

5. மேற் கூறியவற்றிலிருந்து இவ்வமிலத்தில் ஒரு மீதைல் தொகுதியும் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியும் உள்ளன எனத் தெளிவாகிறது. ஆகவே எஞ்சியுள்ள ஓர் ஆக்சிஜன் அணு கரியணுவுடன் இரட்டைப் பிணைப்பு மூலம் கீழ்க்கண்டவாறு இணைந்திருக்க வேண்டும்.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

அசெட்டைல் குளோரைடை எளிதில் அசெட்டால்டிஹைடாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்ய முடிவதால் அசெட்டிக் அமிலத்தில் கார்பனைல் தொகுதி

$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$ -யும் இருப்பது உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

புரோப்பியானிக் அமிலம் ($CH_3.CH_2.COOH$) பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்தில் இவ்வமிலம் சிறிதளவு உள்ளது. n புரோப்பைல் ஆல்கஹாலைக் குரோமிக் அமிலத்தின் துணைகொண்டு ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து இதைத் தயாரிக்கலாம்.

$$CH_3.CH_2.CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3.CH_2.COOH$$

n-புரோப்பைல் ஆல்கஹால்   புரோப்பியானிக் அமிலம்

ஈதைல் சயனைடை நீராற் பகுத்தாலும் இவ்வமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_3.CH_2CN \xrightarrow{H_2O} CH_3.CH_2.COOH$$

வணிகமுறையில் கரி ஓராக்சைடையும் ஈதைல் ஆல்கஹாலையும் அதிக அழுத்தத்திற்குட்படுத்திச் சில வினையூக்கி அமிலங்களின்

முன்னிலையில் 150—300°C-க்குக் காய்ச்சி இவ்வமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_3.CH_2.CH_2OH + CO \longrightarrow CH_3.CH_2.COOH$$

பியூட்ரிக் அமிலங்கள் (Butyric acids): இதன்கண் மாற்றியங்களான n-பியூட்ரிக் அமிலம் $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ ஐசோபியூட்ரிக் அமிலம் $(CH_3)_2CH.COOH$ ஆகியவை அடங்கும்.

n-பியூட்ரிக் அமிலம் வியர்வையிலும் வெண்ணெயிலும் உள்ளது. நாட்பட்ட வெண்ணெயிலுள்ள நாற்றத்திற்கு இதுவே காரணமாகும். இது வணிகமுறையில் n-பியூட்டைல் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$\underset{\text{n-பியூட்டைல் ஆல்கஹால்}}{CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{n-பியூட்ரிக் அமிலம்}}{CH_3.CH_2.CH_2.COOH}$$

அல்லது பாசிலஸ் பியூட்ரிகஸ் (bacillus butyricus) என்னும் பூஞ்சைகளால் கார்போஹைட்ரேட்டுகளை நொதிக்கச்செய்யும் இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$\underset{\text{ஸ்டார்ச்}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{குளூக்கோஸ்}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{நொதித்தல்}} \underset{\text{லாக்டிக் அமிலம்}}{CH_3\cdot CHOH\cdot COOH}$$

$$2CH_3\cdot CHOH\cdot COOH \xrightarrow{\text{நொதித்தல்}} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

இவ் வினையில் விளையும் பியூட்ரிக் அமிலம் மேற்கொண்டு நொதித்தலைத் தடை செய்வதால் அதனைச் சுண்ணம்புடன் சேர்த்துக் கால்சியம் பியூட்ரேட்டாக வீழ்த்தி நீக்கப்படுகிறது. அக் கால்சியம் உப்பை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால் பியூட்ரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

இவ்வமிலம் வழுவழுப்பான அருவருக்கத்தக்க மணமுடைய திரவம்; கொதி நிலை 162°C; நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியவற்றுடன் எளிதில் கலக்கக்கூடியது; இது தோல் பதனிடும் தொழிலில் பயன் படுகிறது.

ஐசோ பியூட்ரிக் அமிலம் (Isobutyric acidc): ஒரு சில தாவரங்களில் மிகுந்துள்ள இவ்வமிலம், ஐசோ பியூடைல் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

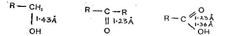
$$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{[O]} (CH_3)_2CH{\cdot}COOH$$

ஐசோ புரோப்பைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு பெறலாம்.

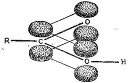
$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{PBr_3} (CH_3)_2CHBr \xrightarrow{KCN}$$

$$(CH_3)_2CHCN \xrightarrow[\text{அமிலம்}]{H_2O} (CH_3)_2CH{\cdot}COOH$$

கார்பாக்சில் தொகுதி, கார்பாக்சிலேட் அயனி இவற்றின் அமைப்புகள்: ஆல்கஹால்களில் உள்ள கரி - ஆக்சிஜன் பிணைப்பின் நீளம் 1·43Å; ஆல்டிஹைடுகளிலும் கீட்டோன்களிலும் உள்ள கரி - ஆக்சிஜன் பிணைப்பின் நீளம் 1·23Å. எலெக்ட்ரான் கற்றை வளைவு (**electron diffraction**) மூலம் ஃபார்மிக் அமிலத்தில் C=O பிணைப்பு நீளம் 1·23Å எனவும் C–OH பிணைப்பு நீளம் 1·36Å மட்டுமே எனவும் தெரிகிறது.



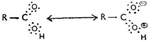
எனவே ஃபார்மிக் அமிலத்திலுள்ள கரி - ஆக்சிஜன் இடையான ஒற்றைப் பிணைப்பு, சிறிது இரட்டைப் பிணைப்பு இயல்புகொண்டிருக்க வேண்டும் எனத் தெரிகிறது. இவ்வாறு பிணைப்பு நீளம் குறுகுவதற்கு விளக்கம் கூறவேண்டுமாயின், பகிரா எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ள ஹைட்ராக்சி ஆக்சிஜனின் எலெக்ட்ரான் மண்டலம் (orbital) கரி - ஆக்சிஜன் இடையான π எலெக்ட்ரான் கொண்டுள்ள இரட்டைப்



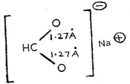
படம் 11

பிணைப்பு மண்டலத்தின்மேற் பொருந்துவதாக வைத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

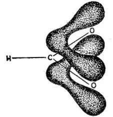
அணுமுகப் பிணைப்பு முறையின்படி (valence bond notation) கார்பாக்சில் தொகுதி ஓர் உடனிசைவு இடைவெட்டுப் பொருளாகக் கருதப்பட்டு அதன் அமைப்பு பின்வருமாறு குறிக்கப்படுகிறது.



X - கதிர் கோணல் (X - ray diffraction) அளவையின் மூலம் சோடியம் ஃபார்மேட்டில் (sodium formate) உள்ள கார்பாக்சிலேட் அயனியில் உள்ள கரி - ஆக்சிஜன் இடையான இரண்டு பிணைப்புகளும் ஒரே நீளம் 1·27Å உடையவை எனத் தெரிகிறது.



இதன் மூலம் இவ்விரண்டு ஆக்சிஜன்களும், கரியணுவுடன் π இணைப்பைச் சமமாகப் பகிர்ந்துகொள்கின்றன என்பது தெரிகிறது. இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களும் கரியணுவும் சீர்மையான புறம்பட்ட

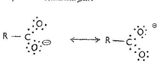


படம் 12

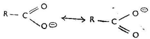
(symmetrical delocalised) மூலக்கூறு மண்டலத்தால் சூழப் பட்டிருக்கவேண்டும் என்பதை இது காட்டுகிறது.

இங்குக் கரியணுவானது மூன்று Sp^2 கலப்பு மண்டலத்தையும் ஒரு p-மண்டலத்தையுங்கொண்டு தன் இணைப்புகளை ஏற்படுத்தி இருக்கிறது. ஒவ்வோர் ஆக்சிஜன் அணுவும் ஒரு Sp^2 மண்டலத்தையும் ஒரு p - மண்டலத்தையும் கரி அணுவுடன் இணைக்கப் பயன்படுத்தி இருக்கிறது. எனவே கார்பாக்சிலேட் அயனியானது ஒரு தளத்தினதாக (planar) அமையும் எனவும் இணைப்புகளிடையேயுள்ள கோணம் 120° ஆக அமையும் எனவும் கொள்ளலாம். சோடியம் ஃபார்மேட்டில் உள்ள O—C—O கோணம் 124° என அளந்தறியப்பட்டிருக்கிறது.

இதை அணுமுகப் பிணைப்பு முறையின்படி, கரி அணுவுக்கும் இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களுக்கும் இடையேயுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் பொருந்துவதைக் கீழே கண்டவாறு குறிக்கலாம். இங்கு இரண்டு உடனிசைவு வடிவங்கள் அமைகின்றன.



அல்லது



மூலக்கூறு இணைகள் : ஒரு நீர்மம் சூடேற்றப்பட்டுக் கொதிக்கும் பொழுது அதனுடைய ஆவி நீர்மத்தினின்றும் பெருமளவில் வெளி வருகிறது. இந்த ஆவியானது, நீர்மநிலையில் மிக நெருங்கி அமைந்திருக்கின்ற அப் பொருளின் மூலக்கூறுகள் தங்களிடையேயுள்ள பிணைப்பை அறுத்துக்கொண்டு பிரிகின்றன. இந்தக் கவர்ச்சிப் பிணைப்பை அறுக்க ஆற்றல்வேண்டும். இது வெப்பத்தின் மூலம் கிடைக்கிறது. எனவே, ஒரு பொருளின் கொதிநிலையானது இந்தப் பிணைப்பை உடைப்பதற்கு வேண்டிய ஆற்றலைக் குறிப்பதாகக் கொள்ளலாம். மேலும் ஒரே அளவான அல்லது கிட்டத்தட்ட ஒரே அளவான மூலக்கூறு எடையுள்ள நீர்மங்களின் கொதிநிலைகளினின்றும் அவ்வவற்றின் மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள கவர்ச்சிப் பிணைப்பின் வலிமையை அறியலாம். இந்த மூலக்கூறுகளிடையே உள்ள கவர்ச்சிக்கு இந்த மூலக்கூறுகள் இருமுனைகளாக (dipole) இருப்பின்

இரண்டு இருமுனைகளிடையே ஏற்படும் கவர்ச்சிப் பிணைப்பும் (dipole-dipole interaction) அல்லது வான்டெர்வால் வகைக் (Vander waal's force) கவர்ச்சியான மூலக்கூறிடைக் கவர்ச்சியாகவும் இருக்கலாம். இருமுனைகளின் முனைவுக் கவர்ச்சியை அவற்றின் இருமுனை திருப்புதிறன் (dipole moment) குறிக்கும். கீழேயுள்ள அட்டவணையில் சில சேர்மங்களின் கொதிநிலை, இருமுனை திருப்புதிறன் ஆகியன கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

சேர்மம்	மூலக்கூறு எடை	கொ. நிலை	இருமுனை திருப்புதிறன் எண் (டிபை அலகு)
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	58	−0·5	0
$CH_3.CH_2.O.CH_3$	60	7·9	1·23
$CH_3.CH_2.Cl$	64	13·1	2·05
$CH_3.CO.CH_3$	58	56	2·89
$CH_3.CH_2.CHO$	58	49	2·72
$CH_3.CH_2.CH_2OH$	60	97·2	1·69
$CH_3.COOH$	60	118	1·74

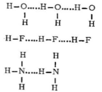
இருமுனை திருப்புதிறன் அதிகமான அளவு கொண்டுள்ள அசெட்டோன் $CH_3.CO.CH_3$ புரோப்பியனைல்டிஹைடு $CH_3.CH_2.CHO$ ஆகிய இவ்விரண்டும் அதிக முனைவுள்ளவை (polar). எனவே, இவற்றின் மூலக்கூறுகளிடையே முனைக்கவர்ச்சி (dipole-dipole interaction) மிகுந்துள்ளதால் இவற்றின் கொதிநிலைகளும் அதிகமாகவே இருக்கின்றன; அஃதாவது இக் கவர்ச்சி அறும் அளவுக்கு வேண்டிய வெப்பத்தின் அளவினை இவற்றினுடைய கொதிநிலைகளினின்றும் தெரிந்து கொள்ளலாம். இவற்றின் கொதிநிலைகள் ஈதைல் மீதைல் ஈதர் $CH_3.CH_2.O.CH_3$ அல்லது ஈதைல் குளோரைடு $CH_3.CH_2.Cl$ ஆகியவற்றின் கொதிநிலைகளைக் காட்டிலும் கூடுதலாகவே இருக்கின்றன; எனினும் அசெட்டோன், புரோப்பியனைல்டிஹைடு ஆகியவற்றினைக் காட்டிலும் கணிசமான அளவு குறைந்த இருமுனை திருப்புதிறன் உள்ள புரோப்பைல் ஆல்கஹால் $CH_3.CH_2.CH_2.OH$ அசெட்டிக் அமிலம் $CH_3.COOH$ ஆகியவை அசெட்டோன், புரோப்பியனைல்டிஹைடு ஆகியவற்றைக் காட்டிலும்கூடுதலான கொதிநிலை கொண்டிருக்கின்றன. இதற்கு விளக்கம் கூறுவது எவ்வாறு?

ஒரு சேர்மத்தில் நைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், ஃபுளோரின் ஆகிய தனிமங்களுடன் ஹைட்ரஜன் இணைந்திருந்தால், இந்தச் சேர்மங்கள்

எதிர்பார்ப்பதைவிடக் கூடுதலான கொதிநிலை கொண்டிருப்பதை நாம் இத்தகைய சேர்மங்களின் இயல்புகளை ஆராய்வதன்மூலம் தெரிந்து கொண்டிருக்கிறோம். இதைச் சில கனிமச் சேர்மங்களின் (**inorganic chemicals**) இயல்புகளினின்றும் காணலாம். கீழே உள்ள அட்டவணையில் சில சேர்மங்களின் கொதிநிலைகளைக் காணலாம்.

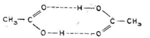
சேர்மம்	NH_3	PH_3	H_2O	H_2S	HF	HCl
மூலக்கூறு எடை	17	34	18	34	20	36·46
கொதிநிலை	−33	−87	+100	−62	+19	−84

ஃபாஸ்ஃபைன் PH_3 அம்மோனியா (NH_3)வைக் காட்டிலும் கூடுதலான மூலக்கூறு எடை உடையதாக இருக்கிறது. இரண்டும் ஒரே வகையான மூலக்கூறு வாய்பாட்டை உடையவை. எனினும் குறைந்த மூலக்கூறு எடையுள்ள அம்மோனியாவின் கொதிநிலை கூடுதலாக இருக்கிறது. இது போன்றே நீர் H_2O, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு H_2S ஆகியவற்றிலும், ஹைட்ரஜன் ஃபுளோரைடு HF, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு HCl ஆகியவற்றிலும் காண்கிறோம். இந்தத் தனிமங்கள் எலெக்ட்ரான் கவர்வலி (**strongly electro negative**) மிக்கவை. இந்தத் தனிமங்களிலொன்றில் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவானது பிறிதொரு மூலக்கூறில் உள்ள ஃபுளோரின் ஆக்சிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவுடன் வலிவு குறைந்த இணைப்புக் கொண்டிருக்கிறது என்பது தெரிகிறது. இத்தகைய இணைப்புக்கு ஹைட்ரஜன் இணைப்பு (**hydrogen bond**) என்று பெயர். இந்த ஹைட்ரஜன் இணைப்பைச் சாதாரணமாகப் புள்ளிகள் மூலம் குறிக்கிறோம்.



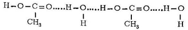
ஹைட்ரஜன் இணைப்பு வலிமை குறைந்தது. இதன் பிணைப்பு ஆற்றல் 1·5—6·5 கி. காலரி/மூல். பல சக இணைப்புகளின் ஆற்றல் 50—100 கி. காலரி/மூல். மூலக்கூறுகளிடையே ஹைட்ரஜன் இணைப்புக் கொண்ட சேர்மங்களை மூலக்கூறு இணைகள் (**associated molecules**) என்கிறோம். NH_3, H_2O, HF ஆல்கஹால்கள் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்

ஆகியவற்றின் கொதிநிலைகள் கூடுதலாக இருப்பதற்கு இவற்றிடையே யுள்ள ஹைட்ரஜன் இணைப்பை உடைப்பதற்கு வேண்டிய எச்சான ஆற்றலே காரணமாகும். ஈதர் மூலக்கூறுகளிடையேயோ, அல்லது ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுகளிடையேயோ அல்லது கீட்டோன் மூலக் கூறுகளிடையேயோ ஹைட்ரஜன் இணைப்பு ஏற்பட இயலாது. இம் மூலக்கூறுகளில் உள்ள ஆக்சிஜன் அணுக்களில் ஹைட்ரஜன் அணு இணைந்திருக்கவில்லை. எனவே, ஹைட்ரஜன் அணுவின் மூலம் பிறி தொரு மூலக்கூறுக்கு ஹைட்ரஜன் இணைப்புப் பாலம் (hydrogen bridge) ஏற்படுவதில்லை. [ஹைட்ரஜன் இணைப்பு (hydrogen bond) என்பதை (hydrogen bridge) என்று சொல்லும் வழக்கும் உண்டு. (Bond) என்ற சொல் வேதியியலில் வலிமையான பிணைப்பையும் அதற் குரிய கூடுதலான பிணைப்பு ஆற்றலையும் (bond energy) கொண்ட இடங்களிலேயே பயன்படுத்துவதாலும் ஒரு மூலக்கூறுக்குள் இருக் கின்ற அணுக்களிடையேயுள்ள பிணைப்பைக் குறிப்பதாக வழக்கு ஏற்பட்டுவிட்டது. இணைப்பு வலி குறைந்த அளவினதாக உள்ளதாகக் கருதப்படும் இந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு மூலக்கூறுகளை இணைப்பதால் இதை (hydrogen bridge) என்றும் கூறுகிறோம்.] எனவே, இவை மூலக்கூறு இணைகள் கொதிப்பதைக் காட்டிலும் குறைந்த வெப்ப நிலையிலேயே கொதிக்கின்றன. கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் இணைப்புகள் இரண்டு மூலக்கூறுகளை இணைக்கின்றன; ஆவி நிலையிலும்கூட இவ்வாறான இணைப்பு இருக்கிறது.



அசெட்டிக் அமிலம்

ஒரு சேர்மம் தண்ணீரில் கரைவதற்கும் ஹைட்ரஜன் இணைப்புக் காரணமாக இருக்கிறது. சில சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளும், நீரின் மூலக்கூறுகளும் ஹைட்ரஜன் இணைப்பு மூலம் இணையலாம். இங்கு ஒரே விதமான மூலக்கூறுகளிடையே (நீர்—நீர், அமிலம்—அமிலம்) ஹைட்ரஜன் இணைப்பு ஏற்படுவதற்குப் பதிலாக, வெவ்வேறு விதமான மூலக்கூறுகளிடையே ஹைட்ரஜன் இணைப்பு ஏற்படலாம்; எடுத்துக் காட்டாக நீர் மூலக்கூறு—அமில மூலக்கூறு இணையும், அல்லது நீர் மூலக்கூறு—ஆல்கஹால் மூலக்கூறு இணையும் ஏற்படலாம். இங்கு மூலக்கூறுச் சக இணை (coassociation) ஏற்படுவதாகக் கருதலாம். இங்கும் ஹைட்ரஜன் இணைப்பு ஏற்படுகிறது. ஒருவித ஹைட்ரஜன் இணைப்புக்குப் பதிலாக அதே ஆற்றலுள்ள மற்றொருவித ஹைட்ரஜன் இணைப்பு ஏற்படுகிறது.



ஐந்துக்கு மேற்படாத கரியணுக்களைக்கொண்டு, அமிலங்களும் ஆல்கஹால்களும் நீரில் கரையும் இயல்புடையன. ஐசோ பியூடிரிக் அமிலம் ஒரு நிறமற்ற திரவம்; கொதிநிலை 154°C. ***n***-அமிலத்தைவிட இது எளிதில் ஆக்சிஜன் ஏற்றமடையக்கூடியது. இவ்வமிலத்தின் கால்சியம் உப்பு, *n* அமில உப்பைவிட வெந்நீரில் அதிக அளவில் கரையும். குளிர்ந்த நீரில் *n*-அமில உப்பு அதிகமாகக் கரையும்.

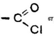
6. அமில வழிப்பொருள்கள்

ஓர் அமிலத்தில் கார்பாக்சில் தொகுதியிலுள்ள $-H$, $-OH$ அல்லது $=O$ தொகுதிகட்குப் பதிலாக வேறு தொகுதிகளைப்பதிலியிட்டுப் பெறப்படும் சேர்மங்களை அமில வழிப்பொருள்கள் எனலாம். அமிலத்தின் OH தொகுதிக்குப் பதிலாக வேறு தொகுதிகளைக் கொண்டவை அமில ஹாலைடுகள், அமில நீரிலிகள், எஸ்ட்டர்கள், அமில அமைடுகள் ஆகும். நைட்ரைல்கள் வேறுவகையான அமில வழிப்பொருள்கள். இவ் வெவ்வேறு சேர்மங்கள் வெவ்வேறு பண்புகளைப் பெற்றிருப்பினும் ஒரு பொதுவான பண்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. மேற்கூறிய அமில வழிப் பொருள்களை நீராற் பகுத்தலால் கிடைக்கும் சேர்மமானது ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலமாகும். இந்த வினையில் அமில வழிப்பொருள்கள் எல்லாம் ஒத்துள்ளன.

1. அமில ஹாலைடுகள்

ஓர் அமிலத்தில் COOH தொகுதியிலுள்ள $-OH$ தொகுதியை ஹாலோஜென் அணுவால் பதிலியிடும்பொழுது பெறப்படும் சேர்மங்களையே அமில ஹாலைடுகள் என்கின்றோம்.

$$\underset{\text{அமிலம்}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} \xrightarrow[+X]{-OH} \underset{\text{அமிலஹாலைடு}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-X}$$

அமில குளோரைடுகளே மிகவும் முக்கியமான அமில ஹாலைடுகள் ஆகும். அவை  எனும் வாய்பாட்டையும் $-COCl$ தொகுதியையும் பெற்றிருக்கும். அமில ஹாலைடுகளை அவற்றின் தாய் அமிலங்களின் பெயரிட்டே வழங்குகின்றனர். சான்றாக பார்மிக் அமிலத்தி

னின்று கிடைக்கும் குளோரைடை, பார்மிக் அமிலம் எனும் சொல்லி லுள்ள –க் அமிலம் என்பதை நீக்கி, –இல் குளோரைடு என்பதை சேர்த்து பார்மைல் குளோரைடு என வழங்க வேண்டும். பதிலிகளின் இடத்தைக் குறிப்பதற்கு IUPAC முறையில் எண்களும், பொது முறையில் கிரேக்க எழுத்துகளையும் பயன்படுத்துகிறோம்.

CH_3COCl IUPAC : எத்தனாயில் குளோரைடு (Ethanoyl chloride)

பொது : அசெட்டைல் குளோரைடு

CH_3CH_2COCl IUPAC : புரோப்பனாயில் குளோரைடு (Propanoyl chloride)

பொது : புரோப்பியானில் குளோரைடு (Propionyl chloride)

IUPAC : பென்சாயில் புரோமைடு.

பொது : பென்சாயில் புரோமைடு.

$BrCH_2CH_2COCl$ IUPAC : 3 புரோமோ புரோப்பனாயில் குளோரைடு (3 - Bromo propanoyl chloride)

பொது : β -புரோமோ புரோப்பியானில் குளோரைடு (β - Bromo. propionyl chloride)

IUPAC : மீதைல் புரோப்பனாயில் குளோரைடு (Methyl propanoyl chloride)

$CH_3CHCOCl$
  |
CH_3 பொது : ஐசோபியூட்டிராயில் குளோரைடு

தயாரிக்கும் முறைகள்

(1) அமிலங்கள் மீது PCl_5 அல்லது PCl_3 வினைப்படுதல் : ஃபாஸ் ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடு அல்லது ஃபாஸ்ஃபரஸ் மூக்குளோரைடை அமிலங்களின் மீது வினை செய்ய விடுவதன் மூலம் அமிலக் குளோரைடு களைப் பெறலாம்.

$$3CH_3COOH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$

$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

(அசெட்டிக் அமிலம்)

இவ்வினையில் மிகவும் மலிவான அமில உப்புகளை அமிலங்கட்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தலாம்.

(2) **அமிலங்கள் மீது $SOCl_2$-ன் வினை :** தயோனைல் குளோரைடு (Thionyl chloride) அமிலங்கள் மீது வினைபுரிவதன் மூலம், அமிலக் குளோரைடுகளைப் பெறலாம்.

$$CH_3CH_2COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3CH_2COCl + SO_2 + HCl$$
புரோப்பியானிக் அமிலம் புரோப்பியானைல் குளோரைடு

இவ்வினையில் கிட்டும் முடிவுப் பொருள்கள் பெரும்பாலும் வாயுநிலையில் இருப்பதால் இவை அமிலக் குளோரைடைவிட்டு வெகு எளிதாக வெளிச் சென்றுவிடும். எனவே, இம்முறை முன்னைய முறையைக் காட்டிலும் **சிறந்**தது ஆகும்.

(3) தாய் அமிலத்தின் உப்பை ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடு, ஃபாஸ்ஃபாரைல் குளோரைடு (Phosphoryl chloride) அல்லது சல்ஃபூரில் குளோரைடு ஆகியவற்றுள் ஒன்றுடன் வாலை வடிக்கும் பொழுது அசைல் குளோரைடுகள் உண்டாகின்றன.

$$3CH_3COONa + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + Na_3PO_3$$
$$2CH_3COONa + POCl_3 \rightarrow 2CH_3COCl + NaCl + NaPO_3$$
$$(CH_3.CO_2)_2Ca + SO_2Cl_2 \rightarrow 2CH_3COCl + CaSO_4$$

ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடு, முக்குளோரைடு, தயோனைல் குளோரைடு ஆகியனவே, ஆல்கஹால்களிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை அகற்றி அதற்குப் பதிலாக ஹாலோஜென் தொகுதியை ஏற்றப் பயன்படுகின்றது. இவற்றேடு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு ஆகிய அமிலங்களும் ஆல்கஹால்களினின்றும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை ஹாலைடு தொகுதியால் மாற்றப் பயன்படும். எனினும் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை அகற்றி மாற்றீடு செய்ய ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு அமிலங்கள் பயன்படுவதில்லை.

இயல்புகள் : குறைந்த கரியணுக்களைக் கொண்ட அமிலக் குளோரைடுகள் நிறமற்றனவாயும், நெடியுள்ள நீர்மங்களாயும் இருக்கும்; அதிகக் கரியணுக்களைக் கொண்ட சேர்மங்கள் நிறமற்ற திடப் பொருள்களாகும். ஈரக் காற்று பட்டால் இவை புகையும். இவை நீரில் உடனடியாகக் கரையா ; இருப்பினும் நீராற் பகுத்தலால் இவை மிக மெதுவாக நீரில் கரையும்.

வேதி இயல்புகள் : அல்க்கைல் குளோரைடுகளில் அல்க்கைல் தொகுதியோடு குளோரின் இணைக்கப்பட்டிருப்பதைக் காட்டிலும் அமிலக் குளோரைடுகளில் குளோரின் கரியணுவோடு மிக இளக்க மாகவே இணைக்கப்பட்டுள்ளது. எனவே, R−CO தொகுதியையும்

Cl-தொகுதியையும் எளிதாகப் பிரிக்க முடியுமாதலால், R – CO (அசைல் தொகுதி) தொகுதியினை வேறு சேர்மங்களில் எளிதாகப் புகுத்தலாம். இவ்வினைக்கே அசைல் ஏற்றம் என்று பெயர்.

1. **நீராற் பகுப்பு :** அமிலக் குளோரைடுகளை நீர் வெகு எளிதாக நீராற் பகுக்கின்றது. அதனால் தாய் அமிலமும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் உண்டாகின்றன.

$$CH_3CO\boxed{Cl+H}OH \longrightarrow CH_3COOH+HCl$$

$$\left[CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \longleftrightarrow CH_3-\underset{\oplus}{\overset{\overset{O^{\ominus}}{|}}{C}}-Cl\right]+H-\ddot{\underset{..}{O}}-H$$

$$\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O^{\ominus}}{|}}{\underset{\underset{H\overset{\oplus}{O}H}{|}}{C}}-Cl \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{H\overset{\oplus}{O}H}{|}}{C}}+:Cl^{\ominus}$$

$$\xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH+H^{\oplus}$$

அரோமாட்டிக் அமில ஹாலைடுகள் சாதாரண வெப்பநிலையில் தண்ணீருடன் அவ்வளவு விரைவாக வினைப்படுவதில்லை. அசைல் கரியணுவில் உள்ள நேர் மின்னூட்டம் சிறிதளவு அரோமாட்டிக் வளையத்திற்குள் சிதறி இருக்கிறது.

$$C_6H_5^{\oplus}=\overset{\overset{O^{\ominus}}{\uparrow}}{C}\rightarrow Cl$$

எனவே, அரோமாட்டிக் அசைல் ஹாலைடில் உள்ள அசைல் கரியணு, அலிஃபாட்டிக் அசைல் ஹாலைடில் உள்ள அசைல் கரியணுவைக் காட்டிலும் எலெக்ட்ரான் கவர்திறம் குறைந்ததாக அமைகிறது. குறைந்த கரியணுவுள்ள அமிலக் குளோரைடுகள் மிக விரைவாக வினைபுரியும்.

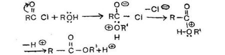
2. **ஆல்கஹாலாற் பகுப்பு (Alcoholysis) :** அமிலக் குளோரைடுகள் ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர்களைத் தருகின்றன.

$$R\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl+HOR' \longrightarrow R\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR'+HCl$$

$$CH_3CO\boxed{Cl+H}OC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5+HCl$$

ஈதைல் ஆல்கஹால் — ஈதைல் அசெட்டேட்

வினைவழி முறை (Mechanism) :



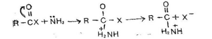
3. **அம்மோனியாவாற் பகுப்பு** (Ammonolysis) : இவை அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து அமைடுகளேயும், ஓரிணைய அமீன்கள் (Primary amines), ஈரிணைய அமீன்கள் (Sec. amines) இவற்றோடு சேர்ந்து N-பதிலியிட்ட அமைடுகளேயும் தருகின்றன.

$$CH_3COCl + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{அசெட்டமைடு}}{CH_3CONH_2} + NH_4Cl$$

$$CH_3COCl + 2NH_2CH_3 \longrightarrow \underset{\text{N-பதிலியிட்ட அசெட்டமைடு}}{CH_3CONHCH_3} + CH_3NH_3Cl$$

$$CH_3CH_2COCl + 2NH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CH_2CON(CH_3)_2 + (CH_3)_2NH_2Cl.$$

வினைவழி (Mechanism) : இந்த வினைகள் ஒவ்வொன்றிலும் அம்மோனியா அல்லது அமீனில் உள்ள கருக்கவர் (எலெக்ட்ரான் வழங்கும்) நைட்ரஜன் அணு அசைல் கரி அணுவுடன் சேருகிறது. பிறகு ஹாலைடும், நைட்ரஜனில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் HX ஆக விடுபடுகின்றன.



$$\xrightarrow{-H^+} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H^+$$

$$RC\overset{\overset{O}{\|}}{}X + \ddot{N}HR_2 \rightarrow R-\underset{R_2\ddot{N}H^{\oplus}}{\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{C}}}-X \rightarrow R-\underset{R_2\overset{+}{N}H}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} + X^{\ominus}$$

$$\xrightarrow{-H^{\oplus}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NR_2 + H^{\oplus}$$

4. இவை கொழுப்பு அமிலங்களின் சோடிய உப்போடு சேர்ந்து அமில நீரிலியையும், NaCl உப்பையும் தருகின்றன.

$$CH_3CO\,\boxed{Cl + Na}\,OOCCH_3 \rightarrow \underset{\text{அசெட்டிக் நீரிலி}}{(CH_3CO)_2O} + NaCl$$

5. பல்லேடிய வினையூக்கப் பொருள் உடனிருக்க அமிலக் குளோரைடுகளை ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்யும்பொழுது, அவை ஆல்டிஹைடுகளாக ஆக்சிஜன் இறக்கம் அடைகின்றன.

$$CH_3COCl + H_2 \rightarrow CH_3CHO + HCl$$

6. இவை கிரிக்னர்டு வினைப்பொருளுடன் சேர்ந்து கீட்டோன்களை உண்டாக்குகின்றன.

$$CH_3COCl + \underset{\text{ஈதைல் மக்னீசியம் அயோடைடு}}{IMgC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{ஈதைல் மீதைல் கீட்டோன்}}{CH_3COC_2H_5} + MgICl$$

7. **கரிம காட்மியம் வினைப்பொருளுடன் வினை (Reaction with Organo Cadmium Reagents)**: கரிம உலோகச் சேர்மங்கள், கருக்கவர் வலிமை வாய்ந்தவை; எனவே, இவை அமில ஹாலைடுகளுடன் வினைப்படும் என எதிர்பார்க்கலாம். கரிம உலோகப் பொருள்களில் காட்மியம் சேர்மங்கள், அமில ஹாலைடுகளுடன் வினைப்பட்டுக் கீட்டோன் களைக் கொடுக்கின்றன.

$$\underset{\text{ஈர் ஈதைல் காட்மியம்}}{(CH_3CH_2)_2Cd} + 2C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl \rightarrow 2C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 + CdCl_2$$

குறிப்பாகக் காட்மியம் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்துவதற்கு இரண்டு முக்கியக் காரணங்கள் உள்ளன: (1) மற்ற உலோகச் சேர்மங்களைப் போல காட்மியச் சேர்மங்கள் பக்கவினை (side reactions)களில் அதிகம் ஈடுபடுவதில்லை. எனவே, கீட்டோனின் விளைவு அதிகமாக இருக்கிறது. (2) பல கீட்டோன்கள், எஸ்ட்டர்கள் ஆகியவற்றிலுள்ள கார்பானில் தொகுதிகளுடன் காட்மியம் சேர்மங்கள் சேர்வதில்லை. எனவே, கீட்டோ எஸ்ட்டர்களை எளிதில் பெறலாம்.

$$(CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2CH_2)_2Cd + 2CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$$

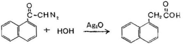
$$\rightarrow 2CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3 + CdCl_2$$

8. ஆர்ண்ட் - ஐஸ்ட்டெர்ட் தொகுப்பு (Arndt - Eistert Synthesis) : அமிலக் குளோரைடை, டையசோ மீத்தேனுடன் (2 மூலக்கூறு அளவு) வினைப்படுத்தி உண்டாகும் டையசோகீட்டோனை-வெள்ளி ஆக்சைடை வினையூக்கியாகக் கொண்டு தண்ணீருடன் சூடு படுத்தவேண்டும். இதனால் ஓர் அமிலத்திலிருந்து அதன் அடுத்த படி வரிசை அமிலத்தைப் பெறலாம். இந்த அமிலம் அலிஃபாட்டிக், அரோமாட்டிக், வளைய அலிஃபாட்டிக் அல்லது பல்விதக் கண்ணி வளைய அமிலம் எதுவாக வேண்டுமானாலும் இருக்கலாம்.

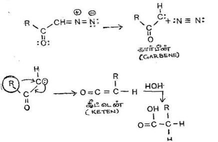
இந்த வினையில் உண்டாகும் கீட்டோன், நைட்ரஜனை இழக்கிறது ; பின்பு இதில் உள்ள அணுக்கள் இடமாற்றம் அடைகின்றன. பின்பு நீராற் பகுப்புற்று அமிலம் உண்டாகிறது. இந்த அமிலத்தில் தாய் அமிலத்தைக் காட்டிலும் ஒரு கரியணு கூடுதலாக இருக்கும்.

$$RCOCl + 2CH_2N_2 \rightarrow RCOCHN_2 + CH_3Cl + N_2$$

$$RCOCHN_2 + H_2O \xrightarrow{Ag_2O} RCH_2COOH + N_2$$



வினைவழி



நைட்ரஜன் அணுக்கள், வாயுவாக விடுபடுவதால் ஒரு கார்பீன் போன்ற இடைப்பொருள் உண்டாகிறது. இந்தக் கார்பீன் கரியணுவில்

(பகிரா எலெக்ட்ரான் ஜோடி ஒன்று இருப்பினும்) முற்றுப்பெற்ற கூடுகை எலெக்ட்ரான் கூடு (**completed valence shell**) இல்லாத தால் இது கார்போனியம் கரியணு போன்று வினைபுரிகிறது. பகிரா எலெக்ட்ரான்கள் இரண்டும் அணு இடமாற்றத்தில் கலந்துகொள் கின்றன. தன்னுடைய இணைப்பு எலெக்ட்ரான் ஜோடியுடன் (**bonding electron pair**) R தொகுதியானது இடம் மாறுகிறது. இதனால் ஒரு கீட்டீன் உண்டாகிறது. கரி- கரி இடையேயுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு, கருக்கவர் சேர்ப்பு (**nucleophilic addition**) வினைக்குட்படுகிறது. இதனால் கருக்கவர் இயல்புள்ள தண்ணீருடன் கரி- கரி அணு இரட்டைப் பிணைப்புச் சேர்க்கை வினை முற்றுப்பெறுகிறது. அமிலக் குளோரைடிலிருந்து அமிலத்தின் அடுத்த படிவரிசை அமிலம் உண்டா கும்வரை நடைபெறும் வினைக்கு ஆர்ண்ட் - ஐஸ்டெர்ட் வினை என்று பெயர்.

9. **அமிலங்களுடன் வினை :** பிரிடீன் உடன் இருக்க அமிலங் களுடன் வினைப்பட்டு அசைல் ஹாலைடுகள் அமில நீரிலியைக் கொடுக் கின்றன.

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + \text{பிரிடீன்}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3 + \text{பிரிடீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு}$$

10. **சோடியம் பெராக்சைடுடன் வினை :** சோடியம் பெராக்சை டுடன் வினைப்பட்டு அசைல் ஹாலைடுகள் கரிமப் பெராக்சைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$2CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + Na_2O_2 \xrightarrow[\ ]{\text{பென்ட்டேன்}\ +\ \text{நீர்}} CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 + 2NaCl$$

11. **ஃபிரிடல்-க்ராஃப்ட்ஸ் வினை** (**Friedel-Crafts reaction**): இவை அரோமாட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்களோடு சேர்ந்து அலுமினிய குளோரைடு முன்னிலையில் அரோமாட்டிக் கீட்டோன்களைத் தருகின்றன.

$$C_6H_6 + ClOCCH_3 \longrightarrow \underset{\text{அசெட்டோஃபீனோன்}}{C_6H_5COCH_3} + HCl$$

ஃபார்மைல் குளோரைடு இவ்வரிசையிலுள்ள முதல் சேர்மம். சாதாரண வெப்ப நிலையில் இது நிலைப்பாக இராது. இது $-80°C$க்கும்

கீழான வெப்ப நிலையில்தான் நிலைப்பாக இருக்கும். கரிஓராக்சைடும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் கலந்த கலவை சில சமயங்களில் ஃபார்மைல் குளோரைடுகளின் வினையைத் தரும்.

$$>C=O + HCl \longrightarrow \begin{matrix} H \diagdown \\ Cl \diagup \end{matrix} C=O$$

ஃபார்மைல் குளோரைடுக்கு அடுத்த படி வரிசைச் சேர்மம் அசெட்டைல் குளோரைடு ஆகும். அசெட்டைல் தொகுதியை Ac என்றும் குறிப்பிடலாம். எனவே, அசெட்டைல் குளோரைடை AcCl என்றும் குறிக்கலாம்.

அமிலக் குளோரைடுகட்குண்டான அத்துணைப் பண்புகளையும் அசெட்டைல் குளோரைடு பெற்றுள்ளது.

அசெட்டைல் குளோரைடின் பயன்கள் : அசெட்டைல் குளோரைடைக் கரிமச் சேர்மங்களில் அசெட்டைல் ஏற்றம் செய்வதற்குப் பயன்படுத்தலாம். மேலும் OH தொகுதிகளைக் காண்பதற்கும் அவற்றின் எண்ணிக்கையினை அளந்தறிவதற்கும் அசெட்டைல் குளோரைடைப் பயன்படுத்துகின்றனர்.

2. அமில நீரிலிகள்

இரண்டு கரிம அமிலங்கள் (அமிலங்களின் மூலக்கூறுகள்) தங்களிடையே உள்ள இரண்டு $-OH$ தொகுதிகளினின்றும் ஒரு நீர் மூலக்கூறை இழக்குமாறு இணையும்பொழுது அமில நீரிலிகள் எனும் அமில வழிப் பொருள்கள் உண்டாகின்றன.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\boxed{OH+H}O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \xrightarrow{-H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R+H_2O$$

(அமிலத்தின் இரு மூலக்கூறுகள்) (அமில நீரிலி)

எனவே, ஓர் அமில நீரிலி மூலக்கூறில் இரண்டு அசைல், $RCO-$, தொகுதிகள் உள்ளன. இவை இரண்டும் $-O-$ வழியாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. எனவே, அவற்றை $RCO-O-COR$ அல்லது $(RCO)_2O$ எனும் வாய்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

அமில நீரிலிகளை, அவை எந்த அமிலத்தினின்று பெறப்படுகின்றதோ அந்த அமிலத்தின் பெயரிட்டே அழைக்கலாம். ஆனால்,

'அமிலம்' எனும் சொல்லுக்குப் பதில் 'நீரிலி' எனும் சொல்லைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

$$2CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$

அசெட்டிக் அமிலம் அசெட்டிக் நீரிலி

மேற்கண்டது போலவே புரோப்பியானிக் அமிலத்தினின்று பெறப்படும் நீரிலியை புரோப்பியானிக் நீரிலி என்று அழைக்கலாம்.

அமில நீரிலிகளை அசைல் ஆக்சைடு என்றும் அழைக்கலாம். எனவே, அசெட்டிக் நீரிலியை அசெட்டைல் ஆக்ஸைடு என்று அழைக்கலாம்; ஏனெனில் அது இரண்டு அசெட்டைல் தொகுதிகள் ஓர் ஆக்சைடு ஆக்சிஜனோடு இணைக்கப்பட்ட உருவ அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது.

அமில நீரிலிகளில் இருவகை உண்டு. ஒன்று 'தனி நீரிலி' (**simple anhydride**) என்றும் மற்றொன்று 'கலப்பு நீரிலி' (**mixed anhydride**) என்றும் வழங்கப்படுகிறது. ஓர் அமில நீரிலியில் இரு அசைல் தொகுதிகளும் ஒன்றேயாயின் அதைத் 'தனி நீரிலி' என்றும், அன்றி இரு அசைல் தொகுதிகளும் வெவ்வேறு ஆயின் அதைக் 'கலப்பு நீரிலி' என்றும் வழங்குவர்.

தயாரிக்கும் முறைகள்

1. பொதுவாக அமில நீரிலிகள், அமிலக் குளோரைடுகள், கொழுப்பு அமிலங்களின் உப்புகள் ஆகியவற்றினின்று உண்டாக்கப்படுகின்றன.

$$CH_3CO\,\boxed{Cl + Na}\,OOC\,CH_3 \rightarrow (CH_3\,CO)_2O + NaCl$$

அசெட்டைல் குளோரைடு — சோடியம் அசெட்டேட் — அசெட்டிக் நீரிலி

மேற்கூறிய அமிலத்தின் உப்பும், அமிலக் குளோரைடும் வெவ்வேறு அமிலத்தின் வழிப் பொருளாக இருப்பின் கலப்பு நீரிலியைப் பெறலாம்.

$$RCOCl + R'COONa \rightarrow RCO-O-OCR' + NaCl$$

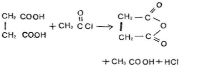
2. ஓர் அமிலத்தின் நீரிலியை உண்டாக்குவதற்கு அவ்வமிலத்தையும் அசெட்டிக் நீரிலியையும் சேர்த்துச் சூடாக்கிப் பின் படிப்படியாக

வாலை வடித்துப் பிரித்தெடுக்கலாம். இந்த முறையைப் பின்பற்றி ஏறுபடி அமிலங்களின் (**higher acids**) நீரிலிகளைப் பெறலாம். எனினும் இம்முறையில், அசெட்டிக் அமிலத்தைக் காட்டிலும் கூடுதலான கொதிநிலையுள்ள அமிலங்களுக்கு மட்டும் இம்முறை தகுதியுடையதாக இருக்கிறது.

$$2\,RCOOH + (CH_3\,CO)_2O \rightleftharpoons (RCO)_2O + 2\,CH_3\,COOH$$

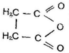
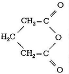
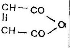
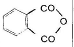
அசெட்டிக் அமிலம் எளிதில் ஆவியாகக் கூடியது. எனவே, மேற்கண்ட சமநிலையில், அசெட்டிக் அமிலம் வெகு எளிதில் ஆவியாவதால் சமநிலையானது வலதுகைப் பக்கமாகத்தான் இயங்கும். எனவே, எல்லா அமில மூலக்கூறுகளும் அமில நீரிலியாக மாற்றப்படுகின்றன.

3. இருகார்பாக்சிலிக் அமிலம் ஒன்றின் வளைய நீரிலியின் வளையம் ஐந்து அல்லது ஆறு கண்ணிகளைக் கொண்டிருப்பதாக இருப்பின், அதை அமிலத்தினின்றும் நேரடியாக உண்டாக்கலாம். இங்கு அமிலக் குளோரைடுகள் நீர் நீக்கியாகப் பயன்படுகின்றன.



இயல்புகள் : ஃபார்மிக் நீரிலியை விடுத்து, மற்றக் குறைந்த கரியணுக்களைக் கொண்ட நீரிலிகள் நிறமற்ற நெடியுள்ள நீர்மங்களாகும். அதிகக் கரியணுவுள்ள அமில நீரிலிகள் நெடியற்ற படிகங்களாகும். அவை நீரில் மிகவும் குறைவாகவே கரையும். ஆனால், ஆல்கஹால் ஈதர் போன்ற கரிமக் கரைப்பான்களில் மிக எளிதாகக் கரையும். அமில நீரிலிகளின் கொதிநிலை அவற்றிற்குரிய தாய் அமிலங்களின் கொதிநிலைகளைக் காட்டிலும் கூடுதலாகவே இருக்கின்றது. அமில நீரிலிகள், தங்கள் மூலக்கூறுகளிடையே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைப் பெருமளவு கொண்டிருப்பதில்லை. எனினும் இம்மூலக்கூறுகளின் பருமன் மிகுந்திருப்பதால் இவற்றிடையேயுள்ள வான்டெர் வால் இணைப்பு மிகுந்திருக்கும். எனவே, இவை அமிலங்களைக் காட்டிலும் கூடுதலான கொதிநிலை கொண்டிருக்கின்றன.

கீழே கண்ட அட்டவணையில் இதைக் காணலாம்.

சேர்மம்	வாய்பாடு	அமிலத்தின் கொ. நிலை	உ. நி.	கொ. நிலை
அசெட்டிக் நீரிலி	$(CH_3CO)_2O$	118	−73	139
புரோப்பியானிக் நீரிலி	$(CH_3CH_2CO)_2O$	141	−45	168
பியூட்டிரிக் நீரிலி	$(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$	164	−75	198
சக்சினிக் நீரிலி		185	120	261
குளூட்டாரிக் நீரிலி		98	56	150/10மிமீ
மலீயிக் நீரிலி		......	52	199
பென்சாயிக் நீரிலி	$(C_6H_5CO)_2O$	......	42	360
ஃ(ப்)தாலிக் நீரிலி		......	132	295

வேதி இயல்புகள் : அமிலக் குளோரைடுகளைப் போலவே அமில நீரிலிகள் தம் வினைகளில் ஒத்துள்ளன. அமில நீரிலிகள் அமிலக் குளோரைடுகளைப் போலவே வினைபுரியினும், அவை தம் வேகத்தில் குறைந்துள்ளன.

1. அமில நீரிலிகள் நீரால் பகுக்கப்பட்டு மூல அமிலங்களைத் தருகின்றன.

$$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R+HOH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH+R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$$

$$(CH_3CO)_2O+HOH \rightarrow 2CH_3COOH$$

அசெட்டிக் நீரிலி அசெட்டிக் அமிலம்

2. இவை ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர்களை உண்டாக்குகின்றன.

$$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R+R'OH \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-R'+R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$$

$$(CH_3CO)_2O+HOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOC_2H_5+CH_3COOH$$

ஈதைல் அசெட்டேட்

3. அம்மோனியாவுடன் இவை சேர்ந்து அமைடுகளைத் தருகின்றன.

$$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R+2NH_3 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2+R\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-NH_4$$

அம்மோனிய உப்பு

$$(CH_3CO)_2O+2NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2+CH_3COONH_4$$

அசெட்டமைடு அம்மோனியம் அசெட்டேட்

4. இவை அமீன்களுடன் வினைபுரிந்து N-பதிலியிட்ட அமைடுகளைத் தருகின்றன.

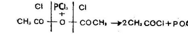
$$CH_3\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3+HNHR \rightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}NHR+CH_3COOH$$

அமீன் N-ஆல்கைல் அமைடு

5. இவை உலர்ந்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து அசைல் குளோரைடுகளைத் தருகின்றன.

$$(CH_3CO)_2O + HCl \rightarrow \underset{\text{அசெட்டைல் குளோரைடு}}{CH_3COCl} + \underset{\text{அசெட்டிக் அமிலம்}}{CH_3COOH}$$

6. இவை ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து அசைல் குளோரைடுகளை உண்டாக்குகின்றன.



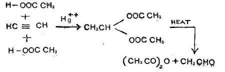
அமிலக் குளோரைடுகளைப்போலவே அமில நீரிலிகளையும் அசெட்டைல் ஏற்றத்திற்குப் பயன்படுத்தலாம். எப்படியாயினும் அமிலநீரிலி மூலக்கூறின் ஒரு பகுதி மட்டுமே அசெட்டைல் ஏற்றத்திற்குப் பயன்படுத்தப்படும்; ஏனெனில் மற்றொரு பகுதி அமிலமாக மாற்றப்பட்டு விடும். சாதாரணமாகத் தனிநீரிலி (சீர்மை நீரிலி)களே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

அசெட்டிக் நீரிலி: இது மிகவும் முக்கியமான அமில நீரிலியாகும். பொதுவான தயாரிப்பு முறைகளோடு, கீழ்க்காணும் வினைகளினின்றும் அசெட்டிக் நீரிலியைத் தயாரிக்கலாம்.

1. சோடியம் அசெட்டேட், கந்தக இருகுளோரைடு (**sulphur dichloride**) கலந்த கலவையினுள் குளோரின் வாயுவைச் செலுத்தும் போது அசெட்டிக் நீரிலி உண்டாகின்றது.

$$8CH_3COONa + SCl_2 + 2Cl_2 \rightarrow 4(CH_3CO)_2O + 6NaCl + Na_2SO_4$$

2. அசெட்டிலீன் வாயுவை அசெட்டிக் அமிலத்தினுள் மெர்குரிக் அயனிகள் உடனிருக்கச் செலுத்தும்போது எதிலிடீன் அசெட்டேட் (**Ethylidene Acetate**) உண்டாகின்றது. அதை வாலை வடித்துப் பகுத்தால், அசெட்டிக் நீரிலி உண்டாகிறது.

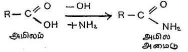


அசெட்டிக் நீரிலியின் இயல்புகள்: இது நிறமற்ற நடுநிலையான இயல்புள்ள நீர்மம். கொதிநிலை 139°. இது குளிர்ந்த நீரில் மிகவும் மெதுவாகவே கரையும். ஆனால், பென்சீனிலும் ஈதரிலும் மிக வேகமாகக் கரையும். அசெட்டைல் குளோரைடைப்போலவே எல்லா வினைகளையும் இது புரிகின்றது. மேலே கூறப்பட்ட எல்லா வேதியியல் பண்புகளையும் இது பெற்றுள்ளது.

அசெட்டிக் நீரிலியின் பயன்கள்: (1) இது அசெட்டைல் ஏற்றத்திற்குப் பயன்படுகின்றது. (2) சில மருந்துகள் தயாரிப்பதில் பயன்படுகின்றது. சான்றாக ஆஸ்பிரின் (**aspirin**) தயாரிப்பு. (3) பஞ்சிலிருந்து அசெட்டேட் ரேயான் எனும் செயற்கை இழையை உற்பத்தி செய்யப் பயன்படுகிறது.

3. அமில அமைடுகள் (Acid Amides)

அமில அமைடுகள் அமிலங்களின் வழிப்பொருள்களாகும். அமிலத்திலுள்ள $-OH$ தொகுதியானது $-NH_2$ தொகுதியால் பதிலிடப்பட்டிருப்பின் அதை அமில அமைடு எனலாம்.



எனவே, அமைடுகள் $RCONH_2$ எனும் வாய்பாட்டையும், $-CONH_2$ (அமைடோ) தொகுதியையும் பெற்றிருக்கும்.

அமைடுகளை அம்மோனியாவின் வழிப்பொருள் என்றும் கொள்ளலாம். அம்மோனியாவில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு மாறாக $RCO-$ தொகுதி பதிலிடப்பட்டிருப்பின் அது அமைடு ஆகும்.

$$NH_3 \xrightarrow[+RCO]{-H} RCONH_2$$

(அமைடு)

அமைடுகளைத் தாய் அமிலங்களின் பெயரிட்டே அழைக்கின்றோம்.

சான்று:

HCOOH ஃபார்மிக் அமிலம்	$HCONH_2$ ஃபார்மமைடு (formamide) மெத்தனமைடு (IUPAC) (**Methanamide**)
CH_3COOH அசெட்டிக் அமிலம்	CH_3CONH_2 அசெட்டமைடு எத்தனமைடு (IUPAC) (**Ethanamide**)

IUPAC பெயர் முறைப்படி ஃபார்மமைடை, மெத்தனயிக் அமிலத்தினின்றும் பெறுவதால் மெத்தனமைடு (Methanamide) என்றும், அசெட்டமைடை, எதனுயிக் அமிலத்தினின்று பெறப்படுவதால் எத்தனமைடு (Ethanamide) என்றும் வழங்கலாம். இன்னும் சில அமைடுகளின் பெயர்களையும் கீழே காணலாம்.

$CH_3CH_2CONH_2$

புரோப்பியனமைடு (propionamide) : பொது

புரோப்பனமைடு (propanamide) : IUPAC

$$\begin{array}{c} \quad CH_3 \\ \quad | \\ CH_3CH_2CHCONH_2 \end{array}$$

α-மீதைல் பியூட்டிரமைடு (α-methyl butyramide) : பொது

2-மீதைல் பியூட்டனமைடு (2-methyl butanamide) : IUPAC

அமைடுகளைப் பெறல்

(1) அம்மோனியம் உப்புகளைச் சூடாக்கல் : கொழுப்பு அமிலங்களின் அம்மோனிய உப்புகளைச் சூடுபடுத்துவதன் மூலம் ஒரு மூலக்கூறு நீர் வெளியாகி அமில அமைடுகள் கிடைக்கும்.

$$RCOONH_4 \rightarrow RCONH_2 + H_2O$$

கொழுப்பு அமிலத்தின் அம்மோனியம் உப்பு — அமைடு

(2) அமில வழிப்பொருள்களை அம்மோனிய ஏற்றத்திற்கு உட்படுத்துவதன் மூலம் பெறல் : அமிலக் குளோரைடுகள், அமில நீரிலிகள், எஸ்ட்டர்கள் ஆகியவற்றை அம்மோனியாவால் பகுப்பதன் (ammonolysis) மூலம் அமில அமைடுகளைப் பெறலாம்.

$$RCOCl + NH_3 \rightarrow RCONH_2 + HCl$$

அமிலக் குளோரைடு — அமில அமைடு

$$(RCO)_2O + NH_3 \rightarrow RCONH_2 + RCOOH$$

அமில நீரிலி — அமில அமைடு

$$RCOOR' + NH_3 \rightarrow RCONH_2 + R'OH$$

எஸ்ட்டர் — அமில அமைடு

மேற்கண்ட வினையில் உண்டாகும் அமிலம் அதிகமாக உள்ள அம்மோனியாவோடு சேர்ந்து அம்மோனியம் உப்பைத் தரும்.

$$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4$$

(3) அல்கைல் சயனைடுகளைக் குறையளவு நீராற் பகுத்தல் (Partial hydrolysis of alkyl cyanides) : அல்கைல் சயனைடு களைக் குளிர்ந்த அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துக் குலுக்குவதால் அவை ஒரு மூலக்கூறு நீரை எடுத்துக்கொண்டு அமைடு களைத் தரும்.

$$\begin{array}{l} O-H_2 \\ \quad + \\ RC{\equiv}N \rightarrow RCONH_2 \end{array}$$

ஆனால், சயனைடை முழுமையாக நீராற் பகுப்பிற்கு உட்படுத்தினால் அமிலத்தின் அம்மோனியம் உப்பு கிடைக்கும்.

$$RC{\equiv}N + 2H_2O \rightarrow RCOONH_4$$

(4) ஆர்ண்ட்-ஐஸ்டெர்ட் வினையின் மூலம் பெறல் : இம் முறையைக் கீழ்க்கண்ட வினைகளின் மூலம் காணலாம்.

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + 2CH_2N_2 \rightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}CHN_2 + N_2 + CH_3Cl$$

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}CHN_2 \xrightarrow{NH_3 + Ag_2O} RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 + N_2$$

அமில அமைடுகளின் பொதுவான இயல்புகள்

பௌதிக இயல்புகள் : ஃபார்மமைடைத் தவிர மற்ற அமைடுகள் எல்லாம் நிறமற்ற படிக வடிவ திடப்பொருளாகும். அவற்றினுடைய கொதிநிலைகள் அவைகளின் தாய் அமிலங்களைக் காட்டிலும் அதிக மாகவே இருக்கும். குறைந்த கரியணுக்களைக்கொண்ட அமைடுகள் நீரில் கரைந்து நடுநிலைக் கரைசலைத் தரும்.

பொதுவாக அமைடுகள் நடுநிலை இயல்புடையனவாயினும் நைட்ரஜன் அணுவில் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவானது அமைடு மூலக்கூறுகளிடையே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படும் அளவுக்கு அமிலத்தன்மை கொண்டவையாக இருக்கின்றன. புரோட்டீன் களின் பலவினைகளையும் அமைடு இணைந்த.பல படிகளினது (amide linked polymers) வினைகளையும் .ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு மூலம் விளக்கலாம்.

வேதி இயல்புகள்

1. லிட்மசுக்கு அமைடுகள் நடுநிலையாக இருப்பினும் அவை வீரியம் குறைந்த காரங்களாகவோ அல்லது வீரியம் குறைந்த அமிலங்

களாகவோ இருக்கின்றன. அவை அமிலங்களோடு சேர்ந்து உப்பு களையும் மெர்குரிக் ஆக்சைடோடு சேர்ந்து உலோக வழிப்பொருளையும் தருகின்றன.

$$CH_3CONH_2 + HCl \rightarrow CH_3CONH_2HCl$$

அசெட்டமைடு உப்பு

$$2CH_3CONH_2 \xrightarrow{+HgO} (CH_3CONH)_2Hg + H_2O$$

மெர்குரி அசெட்டமைடு

ஆனால், இவ்வாறு கிடைக்கும் உப்புகளும், உலோக வழிப்பொருள் களும் நிலைப்பற்றவை. அவை நீரால் சிதைக்கப்பட்டு மறுபடியும் அமைடுகளையே தருகின்றன.

2. அமைடுகளை நீரோடு சேர்த்துக் கொதிக்கவைக்கும்போது அவற்றின் தாய் அமிலமும் அம்மோனியாவும் உண்டாகின்றன.

$$RCONH_2 + H_2O \rightarrow RCOOH + NH_3$$

மேலே உள்ள நீராற் பகுப்பு அமிலங்களின் முன்னிலையில் விரைவாகவும் காரங்களின் முன்னிலையில் அதிவிரைவாகவும் நடைபெறுகின்றது.

3. அமைடுகள் நைட்ரஸ் அமிலத்தோடு சேர்ந்து தாய் அமிலத்தை யும், நைட்ரஜனையும் நீரையும் உண்டாக்குகின்றன.

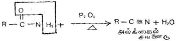
$$\begin{array}{c|c|l} RCO & N & H_2 \rightarrow RCOOH + N_2 + H_2O \\ + & & \\ HO & N & O \end{array}$$

4. அமைடுகள் சோடியமும் ஆல்கஹாலும் கலந்த கலவையால் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்பட்டு ஓரிணைய அமீனைத் (**primary amine**) தருகின்றன.

$$RCONH_2 + 2H_2 \rightarrow RCH_2NH_2 + H_2O$$

அல்க்கைல் அமீன்

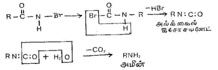
5. ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐயாக்சைடுடன் அமைடுகளைச் சேர்த்துச் சூடாக்கும்போது அவை ஒரு மூலக்கூறு நீரை இழந்து அல்கைல் சயனைடுகளைத் தருகின்றன.



6. ஹாஃப்மான் வினை: அமைடுகளை புரோமின், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல் ஆகியவற்றோடு சேர்த்து வினைபுரியச் செய்யும் போது ஓரிணை அமீன் (**primary amine**) உண்டாகின்றது.

$$RCONH_2 + Br_2 \rightarrow RCONHBr + HBr$$

ஒற்றை புரோமோ அமைடு



இவ்வாறு கிடைக்கும் அமீனில், முதலில் எடுத்த அமைடைக் காட்டிலும் ஒரு கரியணு குறைவாக இருக்கும். எனவே, கரிச்சங்கிலியில் ஒரு கரியணுவைக் குறைப்பதற்காக இவ்வினையை முக்கியமாகப் பயன்படுத்துகிறோம்.

வினைவழி: ஹாஃப்மான் ஹாலோ அமைடு வினை நடைபெறும் வினைவழி முறை பின்வரும் வினைகளால் குறிக்கப்படுகிறது.

(1) $Br_2 + 2KOH \rightarrow KOBr + KBr + H_2O$

(2) $R-CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + KOBr \rightarrow RCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}\ddot{N}HBr + KOH$

N-புரோமைடு.

(3) $RCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHBr + OH^{\ominus} \rightarrow RCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}\ddot{N}^{\ominus}Br + H_2O$

(4) $RCH_2:\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{\ddot{N}}:Br \longrightarrow O=C=\ddot{N}-CH_2R + Br^{\ominus}$

(5) $RCH_2-N=C=O + 2OH^{\ominus} \rightarrow RCH_2-NH_2 + CO_3^{\ominus\ominus}$

கட்டம் (4)-ல் நடைபெறும் வினையில் புரோமைடு அயனி $:Br^{\ominus}$ பிரிந்துபோவதும், $RCH_2:$ தொகுதி இரண்டு இணைப்பு எலெக்ட்ரான்

களுடன் பிரிந்து, நைட்ரஜன் அணுவுடன் இணைவதும், நைட்ரஜனி லிருந்து இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் நைட்ரஜனுக்கும் கார்பானில் கரி யணுவுக்குமிடையே பிணைப்பு ஏற்படுமாறு மாறுவதும் ஒரே சமயத்தில் நடைபெறுகின்றன. இதனால் ஏற்படும் ஐசோசயனேட்டை (5)-ல் குறிப்பிட்டபடி நீராற் பகுத்தலால் அமீன் உண்டாகிறது.

அமைடுகள் திட்டவட்டமான உருகுநிலையைப் பெற்றிருப்பதால் அவைகளை அமிலங்கட்கு வழிப்பொருளாகத் தயாரிப்பர். மேலும் அமைடுகளின் உருகுநிலையிலிருந்து அமிலங்களைக் கண்டறியலாம்.

அமைடுகளின் உருவ அமைப்பு : காரம் அமிலம் இவை இரண்டும் கலந்த அமைடுகளின் இயல்பானது அவை இயங்கு சமநிலை (**tautomeric**) வடிவங்களில் இருக்கக் கூடும் என்பதைக் காட்டு கின்றது.

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-NH_2 \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}=NH$$

கீட்டோ வடிவம் ஈனல் வடிவம்

கீட்டோ வடிவமானது வீரியம் குறைந்த காரமாகவும் ஈனல் வடிவ மானது உலோக வழிப்பொருள்களைத் தருவதாயும் அமைந்துள்ளன.

அசெட்டமைடு அல்லது எதனமைடு CH_3CONH_2 : இதுவே மிகவும் முக்கியமான அமைடு ஆகும்.

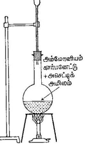
தயாரிப்பு முறை : அம்மோனியம் அசெட்டேட்டு உப்பைச் சூடாக்குவதன் மூலம் அசெட்டமைடு கிடைக்கும்.

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{\Delta} CH_3CONH_2 + H_2O$$

அம்மோனியம் அசெட்டேட்டு — அசெட்டமைடு

செய்முறையில் முதலில் அம்மோனியம் கார்பனேட்டும் அசெட்டிக் அமிலமும் கலந்த கலவையையே உபயோகிக்க வேண்டும். அவ்வாறு செய்யும்பொழுது எஞ்சியுள்ள அசெட்டிக் அமிலமானது கிளைவினை களைத் தடுக்கின்றது. அவ்வாறு ஏற்படும் கிளைவினை (**side reaction**)யில் அம்மோனியம் அசெட்டேட்டு சிதைக்கப்பட்டு அசெட்டிக் அமிலமாகவும் அம்மோனியாவாகவும் மாற்றப்படுகின்றது. எனவே, இவ்வினை நிகழா திருக்கவே அசெட்டிக் அமிலம் அதிகமாக இருக்கவேண்டும்.

250 ml குடுவையில் 18 gm அம்மோனியம் கார்பனேட்டு தூளை எடுத்துக்கொண்டு அதனுள் 60 ml தூய அசெட்டிக் அமிலத்தைச் சிறிது சிறிதாகச் சேர்க்கவேண்டும். காற்றுக் குமிழிகள் வெளிப்பட்டு அவை அடங்கியவுடன், அதை ஒரு நீளமான காற்றுல் குளிர்வி **(air condenser)**யுடன் சேர்த்து ஒரு தாங்கியில் பொருத்த வேண்டும்.



படம் 14

பிறகு அதை நன்கு 4 மணி நேரம் கொதிக்கவைக்க வேண்டும். பிறகு கிடைக்கும் திரவத்தை வடித்துப் பகுக்கவேண்டும். 215°—223°C வெப்பநிலையில் வெளிவரும் திரவத்தைப் பிடித்துக் குளிரவைத்தால் வெண்ணிற திடப்பொருள் கிடைக்கும். அதுவே அசெட்டமைடு ஆகும். அதை மறுபடியும் அசெட்டோனில் கரைத்து இரண்டாம் தடவையாகப் படிகமாக்கலாம் **(recrystallised)**.

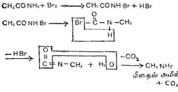
இயல்புகள்

பௌதிக இயல்புகள் : அவை நீளமான ஊசிவடிவமான படிகங்களைக் கொண்டிருக்கும். உருகுநிலை : 82°C. கொதிநிலை : 223°C. அசெட்டோனிலிருந்து இதைப் படிகமாக்கும்போது இது மணமற்றதாய் இருக்கிறது. இது ஆல்கஹாலிலும் நீரிலும் கரையும்.

வேதி இயல்புகள் : அசெட்டமைடு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடால் நீராற் பகுப்பிற்கு உட்பட்டு, சோடியம் அசெட்டேட்டையும் அம்மோனியாவையும் தருகின்றது. இது அசெட்டமைடுக்குண்டான முக்கியமான சோதனை ஆகும்.

$$CH_3CONH_2 + NaOH \rightarrow \underset{\text{சோடியம் அசெட்டேட்}}{CH_3COONa} + NH_3$$

இது ஹாஃப்மான் வினைக்கு உட்பட்டு மீதைல் அமீனைத் தருகின்றது.



முன்பு அமைடுகட்குக் கூறிய எல்லா வினைகளையும் அசெட்டமைடு தரும்.

$$
CH_3CONH_2 \left[\begin{array}{l}
+ HCl \longrightarrow CH_3CONH_2HCl \\
+ HgO \longrightarrow (CH_3CONH)_2Hg + H_2O \\
+ HOH \longrightarrow CH_3COOH + NH_3 \\
+ HONO \longrightarrow CH_3COOH + N_2 + H_2O \\
+ P_2O_5 \xrightarrow{\Delta} CH_3-C{\equiv}N + H_2O \\
+ Na + \text{ஆல்கஹால்} \xrightarrow{2H_2} CH_3CH_2NH_2 + H_2O
\end{array}\right.
$$

அமில வழிப்பொருள்களின் வினைவலிமை

அமில வழிப்பொருட்களைக் குறிக்கும் பொதுவான வாய்பாடு $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-W$ எனக் கொண்டால் இவ்வகைப் பொருள்களின் வினையைப் பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

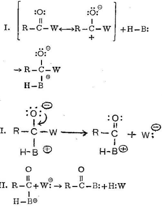
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-W + H-\ddot{B} \rightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}B + H-\ddot{W}$$

அல்லது

$$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}W + \ddot{B}{:}^{\ominus} \rightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}B + W{:}^{\ominus}$$

இங்கு :B என்பது கருக்கவர் (nucleophilic) வினைப்பொருள், ஒரு லூயிஸ் காரம் (Lewis base) B: என்பது H–B: என்னும் வாய்பாடுள்ள சேர்மத்தில் உள்ளதாக இருக்கலாம், அல்லது B:⊖ அயனியாக இருக்கலாம்.

W இணைந்துள்ள கரியணுவான அசைல் கரியணுவுடன் B: வினைப்படுவது, ஆல்டிஹைடுகளிலும், கீட்டோன்களிலும், கருக்கவர் வினைப்பொருள் சேர்க்கை வினைபுரிவதைப் போன்றது. அது வருமாறு :



இவ்வினை நடைபெறுவது மூன்று கட்டங்களாக எழுதப் பட்டிருக்கிறது. இரண்டாவது கட்டத்தில் எலெக்ட்ரான்களின் இட மாற்றம் நடைபெறுகிறது, இதனால் W விடுபடுகிறது. இங்குச் சேர்கின்ற கருக்கவர் வினைப்பொருள் H–B:க்குப் பதிலாக B:⊖ ஆக இருந்தால் புரோட்டான் மாறுகின்ற மூன்றாவது கட்டம் ஏற்படுவதில்லை.

இந்த அமில வழிப்பொருள்கள் வினைப்படும் வேகம், அசைல் கரியணுவில் தேங்கியுள்ள நேர்மின்னூட்டத்தைப் (positive charge)

பொறுத்திருக்கிறது. இந்த அமில வழிப்பொருள்கள் வினைப்படும் வேகத்தின் ஒப்புமையைக் கீழே காணலாம்.

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + H_2\ddot{O}: \rightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}H + HCl$$

சாதாரண வெப்பநிலையில்
வெகு விரைவாக நடைபெறும்.

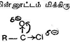
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + H_2\ddot{O}: \rightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}-H + HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

சாதாரண வெப்பநிலையில்
மெதுவாக நடைபெறும்

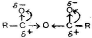
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 + H_2\ddot{O}: \rightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\ddot{O}H + NH_3$$

உயர்வெப்ப நிலையில்
மெதுவாக நடைபெறும்

மிக அதிகமான நேர்மின்னூட்டம் கொண்ட அசைல் கரியணு எலெக்ட்ரான்களைக் கவரும் திறம் மிக்குடையதாக இருக்கும் எனவும், அதனால் கருக்கவர் (எலெக்ட்ரான் வழங்கும்) வினைப்பொருளுடன் விரைவில் வினைப்படும் எனவும் எதிர்பார்க்கலாம். அசைல் குளோரைடில் உள்ள அசைல் கரி அணு ஆக்சிஜன் அணு ஒன்றுடனும் குளோரின் அணு ஒன்றுடனும் இணைந்திருக்கிறது. இவ்விரண்டும் எலெக்ட்ரான் கவர்திறம் மிக்க (strongly electronegative) அணுக்கள். எனவே, அசைல் கரியணுவில் நேர் மின்னூட்டம் மிக்கிருக்க வழி ஏற்படுகிறது.

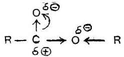


அமில நீரிலியிலும் எலெக்ட்ரான் கவர்திறம் மிக்க இரண்டு அணுக்கள் அசைல் கரியணுவுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. எனினும் நடுவில் உள்ள ஆக்சிஜன் அணு இரண்டு அசைல் கரியணுக்களிலிருந்தும் பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களைக் கவர முடியும். எனவே, நடுவில் உள்ள ஆக்சிஜன் அணுவானது அசைல் கரியணுவில் உள்ள எலெக்ட்ரான் செறிவைக் குறைப்பதில், அசைல் ஹாலைடில் உள்ள ஹாலோஜெனைப் போன்ற திறனுடையதன்று.



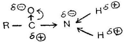
எனவேதான் அசைல் ஹாலைடில் உள்ள அசைல் கரியணு, அமில நீரிலியில் உள்ள இரண்டு அசைல் கரியணுவில் எந்த ஒன்றைக் காட்டிலும் மிகுந்த நேர்மின்னூட்டம் கொண்டுள்ளது.

அசைல் ஹாலைடுகள், அமில நீரிலிகள் ஆகியவற்றைக் காட்டிலும் எஸ்ட்டர்களும், அமைடுகளும் வினைவலி குறைந்தனவாக இருக் கின்றன. எஸ்ட்டர்களில் அசைல் கரியணுவுடன் இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் இணைந்துள்ளன. ஒன்று அசைல் ஆக்சிஜன், இன்னொன்று அல்க்கைல் ஆக்சிஜன்.



அல்க்கைல் தொகுதி எலெக்ட்ரான் விடுதொகுதி. எனவே, இதனுடன் இணைந்துள்ள ஆக்சிஜன் அணுவில் அல்க்கைல் தொகுதி இணைந்திருப்பதன் காரணமாக எதிர்மின்னூட்டம் சிறிது மிக்கிருக்கும். இதனால் இந்த ஆக்சிஜன் அணுவானது அசைல் கரியணுவிலிருந்து எலெக்ட்ரான் கவர்திறம் சிறிது குறைந்ததாக இருக்கும். ஆதலால், அசைல் கரியணுவின் நேர்மின்னூட்டம் மிகுந்திருக்காது.

இதுபோலவே, அமைடில் உள்ள அசைல் கரியணுவில் மிகுந்த நேர் மின்னூட்டம் அமையவில்லை. இதற்குக் காரணம் நைட்ரஜன் அணுவானது ஆக்சிஜன் அணுவைவிட எலெக்ட்ரான் கவர்திறம் குறைந்ததாக இருப்பதே.



மேலும், நைட்ரஜனுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன்கள் நைட்ரஜனைவிட எலெக்ட்ரான் கவர்திறம் குறைந்தவை. எனவே, நைட்ரஜன் அணுவானது, அசைல் ஹாலைடு, அமில நீரிலி ஆகியவற்றில் உள்ளது போன்ற அளவுக்கு அசைல் கரியணுவை நேர்மின்னூட்டம் அடையச் செய்ய இயலாது.

4. எஸ்ட்டர்கள் (Esters)

ஒரு கரிம அமிலத்தின் கார்பாக்சிலிக் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜனை, அல்க்கைல் அல்லது அரைல் தொகுதியால் பதிலிட்டால் கிடைக்கும் பொருள்களை எஸ்ட்டர்கள் என்று அழைக்கிறோம். எனவே, எஸ்ட்டர் தொகுதியை $-COOR$ அல்லது $-\underset{\displaystyle OR}{\overset{|}{C}}=O$ என்று குறிக்கலாம்;

R என்பது அல்க்கைல் அல்லது அரைல் தொகுதி.

ஓர் அமிலமும் ஓர் ஆல்கஹாலும் வினைபுரியும்பொழுது நீரும் எஸ்ட்டரும் கிடைக்கின்றன; அமிலம் கனிம அமிலமாகவோ அல்லது கரிம அமிலமாகவோ இருக்கலாம். கனிம அமிலங்கள் கனிம எஸ்ட்டர்களையும், கரிம அமிலங்கள் கரிம எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக,

$$CH_3CH_2OH + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O$$

(கனிம அமிலம்) (அல்க்கைல் ஹாலைடு)

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

(கரிம அமிலம்) (கரிம எஸ்ட்டர்)

பெயரிடுதல்: பொதுமுறையிலும் IUPAC முறையிலும் எஸ்ட்டர்களின் பெயர்களில் முதலில் ஆல்கஹால் பகுதியிலுள்ள அல்க்கைல் தொகுதியின் பெயரை எழுதவேண்டும். எஸ்ட்டரின் அமிலப் பகுதியை எழுதும்பொழுது அமிலத்தின் பெயரிலுள்ள இக் (ic) விகுதிக்குப் பதிலாக ஏட் (ate) என்ற விகுதியைச் சேர்க்கவேண்டும். அமிலப் பகுதியின் பெயர் தனிச்சொல்லாக இருக்கவேண்டும். அமிலப் பகுதியிலுள்ள பதிலிகளின் இடத்தைக் குறிக்கவேண்டுமாயின் இதை வழக்கம் போல எண்களால் குறிக்கிறோம், இங்குக் கார்பனில் கரியணுவிலிருந்து கரியணுக்களைக் கணக்கிட வேண்டும். இதுபோலவே ஆல்கஹால் பகுதியிலுள்ள பதிலிகளின் இடத்தையும் எண்களால் குறிக்கிறோம். இந்த எண்கள் ஆல்கஹாலுக்கு உரியனவாக இருக்கும். இங்கு அல்க்கைல் ஆக்சிஜனுடன் இணைந்த கரியணுவிலிருந்து எண்ணிக்கை தொடங்குகின்றது. சில சமயங்களில் எஸ்ட்டர்களைப் பதிலியிட்ட பொருள்களாகக் கருதவேண்டுமாயின், எஸ்ட்டர் தொகுதி அல்க்காக்சி கார்பனில் அல்லது கார்ப்-அல்க்காக்சி (Alkoxy carbonyl or corbalkoxy) எனப் பெயர் பெறும். $-COOCH_3$ என்பது மீதாக்சி கார்பானில் (Methoxy carbonyl) அல்லது கார்ப் மீதாக்சி (carbmethoxy) தொகுதியாகும்.

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$$

ஈதைல் புரோப்பியனேட்
(பொது)
ஈதைல் புரோப்பனோவேட்
(IUPAC)
(Ethyl propanoate)

$$C_6H_5-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-CH_3$$

n - புரோப்பைல் பென்சேவேட்
(பொது)
n - புரோப்பைல் பென்சோவேட்
(IUPAC)
(*n* - Propyl benzoate)

$$CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2Cl$$

β - குளோரோ ஈதைல் ஐசோபியூட்டிரேட்
(பொது)
(β - chloro ethyl isobutyrate)
2 - குளோரோ ஈதைல் 2 - மீதைல் புரோப்பனோவேட்
(2 - chloro ethyl 2 - methyl proponoate)
(IUPAC)

$$\underset{4}{\overset{\gamma}{CH_3}}-\underset{3}{\overset{\beta}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{CH}}}-\underset{2}{\overset{\alpha}{CH_2}}-\underset{1}{\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}}-O-CH_3$$

மீதைல் β - ஹைட்ராக்சி
பியூட்டிரேட் (பொது)
(Methyl β - hydroxy butyrate)
மீதைல் 3 - ஹைட்ராக்சி
பியூட்டனோவேட்
(Methyl 3 - hydroxy butanoate)
IUPAC

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

மீதாக்சி கார்பனில் ஈதேன்
(Methoxy carbonyl ethane)
கார்ப் மீதாக்சி ஈதேன்
(Carb methoxy ethane)

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$$

கார்பீதாக்சி புரோப்பேன்
(carbethoxy propane)

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C(CH_3)_3$$

கார்ப் மூவிணைய
பியூடாக்சி ஈதேன்
(carb tert-butoxy ethane)

தயாரிப்புப் பொதுமுறைகள்

1. **எஸ்ட்டர் உண்டாக்கல் (Esterification):** ஆல்கஹாலும் அமிலமும் வினைபுரியும்பொழுது எஸ்ட்டர்கள் உண்டாகின்றன எனக் கண்டோம். இவ்வினை ஒரு மீளும் வினை (reversible reaction) ஆகும். நேர்முகவினை (forward reaction) எஸ்ட்டர் உண்டாக்கு வினை (esterification) எனவும், எதிர்முக வினை (backward reaction) நீராற் பகுப்புவினை (hydrolysis) எனவும் அழைக்கப் படுகின்றன.

அமிலமும் ஆல்கஹாலும், 5–10% கந்தக அமிலம் உடனிருக்க வினைப்பட்டு எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கின்றன. கந்தக அமிலம் நேர்முக வினையை ஊக்குவிக்கிறது.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\boxed{H+HO-}R' \rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'+HO-H \qquad (2)$$

அல்லது

$$R-\overset{\overset{C}{\|}}{O}\boxed{-OH+H}-OR' \rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'+H-OH \qquad (1)$$

மேலே கண்ட இரண்டு சமன்பாடுகளின் மூலமாகவும் எஸ்ட்டர் உண்டாக்கலாம். முதல் சமன்பாட்டின்படி நீர் உண்டாவதற்கு ஆல்கஹாலில் உள்ள ஆக்சிஜனும் (அல்க்கைல் ஆக்சிஜன்) இரண்டாவது சமன்பாட்டின்படி உண்டாகும் நீருக்கு வேண்டிய ஆக்சிஜன் அமிலத்தி லிருந்து (அசைல் கரியணு ஆக்சிஜன்) கிடைக்கின்றது. இந்த இரண்டு வழிகளில் எந்த வழிப்படி வினை நடைபெறுகின்றது என்பதை அறிவதற்கு முதலில் அமிலத்தையாவது கதிரியக்க இயல்புள்ள ^{18}O அணுக்களை மிகுதியும் கொண்டுள்ளதாக அமைத்துக் கொள்ள வேண்டும். வினைகின்ற பொருள்களில் கதிரியக்க ஆக்சிஜன் எஸ்ட்டரில் உள்ளதா அல்லது நீரில் உள்ளதா என்பதைக் கண்டறிந்தால் வினை வழியை முடிவு செய்யலாம். 1938-ல் I. ராபர்ட்சும் (I Roberts) H. C. யூரேயும் (H. C. Urey) பென்சாயிக் அமிலமும் மீதைல் ஆல்கஹாலும் வினைப்படுவதை ஆராய்ந்தனர். இந்த ஆராய்ச்சியில் ஆல்கஹாலில் ^{18}O ஏற்றப்பட்டிருந்தது. வினைபொருளில் எஸ்ட்டரில் ^{18}O இருப்பதும், நீரில் இது இல்லாததும் தெரிந்தது. இதனால்

எஸ்ட்டரில் புகுந்திருப்பது ஆல்கஹாலில் இருந்த ஆக்சிஜன் எனவும், அமிலத்தில் உள்ள ஆக்சிஜன் அன்று எனவும் தெரிந்தது.

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH+H-{}^{18}OCH_3\xrightarrow{HCl}C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-{}^{18}OCH_3+H-OH$$

2. அமிலக் குளோரைடுகளிலிருந்து : அமிலக் குளோரைடுகள் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து எஸ்ட்டர்களும், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவும் உண்டாகின்றது. வாயு வெளியேற்றப்படுவதால் நேர்முக வினை ஊக்குவிக்கப்படுகின்றது.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\boxed{-Cl+\ H}-OR'\rightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR'+HCl$$

இந்த வினையில் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடை (குளோரைடு) அகற்றுவதற்குத் துணைபுரிய பிரிடின் (pyridine) எனும் காரப்பொருள் இவற்றுடன் சேர்க்கப்படுகின்றது.

3. அமில நீரிலிகளிலிருந்து : அமில நீரிலிகளை ஆல்கஹாலுடன் வினைப்படுத்தும்பொழுது எஸ்ட்டர்கள் உண்டாகின்றன.

$$\begin{matrix}CH_3-CO\\ CH_3-CO\end{matrix}\!\!>O+C_2H_5OH\longrightarrow CH_3COOC_2H_5+CH_3COOH$$

4. அமிலங்கள் டயசோ மீதேனுடன் வினைப்படும்பொழுது உண்டாதல் : அமில ஹைட்ரஜனைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்களுடன் டையசோ மீதேன் வினைப்பட அமில ஹைட்ரஜனுக்குப் பதில் மீதைல் தொகுதி ஏறுகின்றது.

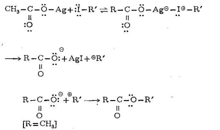
$$C_6H_5COOH+CH_2N_2\xrightarrow{\text{ஈதர்}}C_6H_5COOCH_3+N_2$$

டையசோ மீதேனைப் பயன்படுத்தி மீதைல் எஸ்ட்டர்களை மட்டும் உண்டாக்க முடியும். டையசோ மீதேன் நச்சுத்தன்மை வாய்ந்ததோடல்லாமல், தீவிரமாக வெடித்துச் சிதையும் தன்மையும் உடையது. எனினும் சாதாரண வெப்பநிலைகளில் நடைபெறுவதாலும், சிறந்த விளைச்சலைக் கொடுப்பதாலும் இந்த வினையை விலையுயர்ந்த எஸ்ட்டர்களைச் சிறிதளவு உண்டாக்குவதற்குப் பயன்படுத்துகின்றோம்.

5. **அல்க்கைல் ஹாலைடுகளிலிருந்து :** அமிலங்களின் உப்பை யும் அல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் ஆவி மீளக் கொதிக்கவைக்கும் பொழுது எஸ்ட்டர்கள் உண்டாகின்றன. இவ்வினை ஆல்கஹால் கரைசலில் நடைபெறுகின்றது. சாதாரணமாக இந்த வினையில் வெள்ளி உப்புப் பயன்படுகின்றது.

$$CH_3COO\boxed{Ag+I}CH_3 \rightarrow CH_3COOCH_3 + AgI$$

வினைவழி



சிறிய அல்க்கைல், அமிலத் தொகுதிகளைக் கொண்டுள்ள எஸ்ட்டர்கள் ஆவியாகும் நீர்மங்களாக இருக்கின்றன. மிக எளிய அமைப்புக் கொண்ட எஸ்ட்டர்களைத் தவிர மற்றவை நீரில் மிகக் குறைந்த அளவே கரையும். இவை கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும். இவை விரும்பத் தகுந்த சுவையான மணமுள்ளவை ; இவற்றில் பல பழங்களின் மணச் சத்தாகப் பயன்படுகின்றன. மீதைல், ஈதைல் எஸ்ட்டர்களில் கொதி நிலைகளைக் காட்டிலும் அவற்றின் தாய் அமிலங்களின் கொதிநிலை அதிக மாகவே இருக்கும். இதற்குக் காரணம் அமிலங்களில் அமைவதுபோல் ஹைட்ரஜன் இணைப்பு எஸ்ட்டர்களில் அமைவது இல்லை (எஸ்ட்டர் களில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இல்லை). நெடுந்தொடர் தொகுதி கொண்ட எஸ்டர்களின் கொதிநிலைகள் அவற்றிற்குரிய கிளையுள்ள தொடர் கொண்ட எஸ்ட்டர்களின் கொதிநிலைகளைக் காட்டிலும் கூடுதலாக இருக்கின்றன. இவற்றை அடுத்துள்ள அட்டவணையில் காணலாம்.

பெயர்	வாய்பாடு	கொ. நி. °C
ஈதைல்		
ஃபார்மேட்	$H.CO.OC_2H_5$	54
அசெட்டேட்	$CH_3.CO.OC_2H_5$	77
புரோப்பியனேட்	$CH_3.CH_2.CO.OC_2H_5$	99
பியூட்டிரேட்	$CH_3(CH_2)_2.CO.OC_2H_5$	121
n-வாலரேட்	$CH_3(CH_2)_3.CO.OC_2H_5$	147
n-காப்ரோவேட்	$CH_3.(CH_2)_4.CO.OC_2H_5$	167
லாரேட்	$CH_3(CH_2)_{10}.CO.O.C_2H_5$	163/25 மிமீ
மிரிஸ்ட்டேட்	$CH_3(CH_2)_{12}CO.OC_2.H_5$	139/4 மிமீ
பால்மிட்டேட்	$CH_3(CH_2)_{14}.CO.OC_2H_5$	185/10 மிமீ
ஸ்ட்டியரேட்	$CH_3(CH_2)_{16}.CO.OC_2H_5$	152/0·18 மிமீ
பென்சோவேட்	$C_6H_5.CO.OC_2H_5$	213
அக்ரிலேட்	$CH_2=CH.CO.OC_2H_5$	100
ஐசோபியூட்டிரேட்	$(CH_3)_2CH.CO.OC_2H_5$	112
அசெட்டேட்டுகள்		
மீதைல்	$CH_3.CO.OCH_3$	57
n-புரோப்பைல்	$CH_3.CO.O(CH_2)_2.CH_3$	101
ஐசோப் புரோப்பைல்	$CH_3CO.OCH(CH_3)_2$	92
n-பியூட்டைல்	$CH_3.CO.OCH_2.(CH_2)_2.CH_3$	127
ஐசோ பியூட்டைல்	$CH_3.CO.OCH_2.CH(CH_3)_2$	118
ஈரிணைய பியூட்டைல்	$CH_3.CO.OCH(CH_3).C_2H_5$	112
மூவிணைய பியூட்டைல்	$CH_3.COOC(CH_3)_3$	96
n-அமைல்	$CH_3.COOCH_2.(CH_2)_3.CH_3$	148
ஐசோ அமைல்	$CH_3.COO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	142
ஃபீனைல்	$CH_3.COOC_6H_5$	196
பென்சைல்	$CH_3.COOCH_2.C_6H_5$	213
n-ஹெக்சைல்	$CH_3.COOC_6H_{13}$	169
n-ஆக்டைல்	$CH.COOC_8H_{17}$	210
மீதைல்		
ஃபார்மேட்	$H.COO.CH_3$	32
புரோப்பியனேட்	$CH_3.CH_2.COOCH_3$	80
n-பியூட்டிரேட்	$CH_3.CH_2.CH_2.COOCH_3$	103
n-வாலரேட்	$CH_3(CH_2)_2.CH_2.COOCH_3$	127
ஐசோவாலரேட்	$(CH_3)_2CH.CH_2.COOCH_3$	117
ஈரீத்தைல் (Diethyl)		
ஆக்சலேட்	$C_2H_5.OOC.COO.C_2H_5$	185
மலோனேட்	$C_2H_5.OOC.CH_2.COO.C_2H_5$	199
சக்சினேட்	$C_2H_5.OOC.(CH_2)_2.COO.C_2H_5$	218
ஃப்தாலேட்	$O.C_2H_5.OOC.C_6H_4.COO.C_2H_5$	295

சாதாரண வெப்பநிலையில் 100 கிராம் தண்ணீரில் கரையும் சில எஸ்ட்டர்களின் அளவுகள் வருமாறு :

மீதைல் ஃபார்மேட் (**Methyl formate**) 30 கிராம்

ஈதைல் ஃபார்மேட் (**Ethyl formate**) 10 கிராம்

மீதைல் அசெட்டேட் (**Methyl acetate**) 33 கிராம்

ஈதைல் அசெட்டேட் (**Ethyl acetate**) 8·5 கிராம்

மீதைல் புரோப்பியோனேட் (**Methyl propionate**) 6·5 கிராம்

ஈதைல் புரோப்பியோனேட் (**Ethyl propionate**) 2 கிராம்

இயற்கையில் கிடைக்கும் எஸ்ட்டர்கள் : கூடுதலான மூலக்கூறு எடைகொண்ட அமிலத்தாலும் கூடுதலான மூலக்கூறு எடை கொண்ட ஓரிணைய ஆல்கஹாலாலும் ஏற்பட்ட எஸ்ட்டர்கள் மெழுகு போன்ற திண்மங்கள். இயற்கையில் பயிர்வகைகள் விலங்குகள் ஆகிய வற்றிலிருந்து கிடைக்கும் மெழுகுகள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. இவை சாதாரணமாகப் பல எஸ்ட்டர்கள் கலந்த கலவையாகவே கிடைக்கும். இவற்றிலிருந்து தனித்தனியாக எஸ்ட்டர்களைப் பிரித்து எடுக்கவேண்டும்.

(எ - டு.)

தேன் மெழுகிலிருந்து (**Bees' wax**)	மிரிசைல் பால்மிட்டேட் (**Myricyl Palmitate**)	$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$
திமிங்கில மெழுகு (**Spermaceti wax**)	சீட்டைல் பால்மிட்டேட் (**Cetyl Palmitate**)	$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{31}$
கர்னோபா மெழுகு (**Carnauba wax**)	மிரிசைல் சீரோட்டேட் (**Myricyl Cerotate**)	$C_{25}H_{15}COOC_{30}H_{61}$

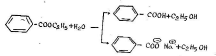
மும்ஹைட்ரிக் ஆல்கஹாலான கிளிசெராலின் ஓரடிய அமில எஸ்ட்டர்கள் (கிளிசெரைடுகள்) விலங்குகளின் கொழுப்புகளிலும், எண்ணெய்களிலும் (சில பயிரினங்களிலிருந்து) கிடைக்கின்றன. சாதாரண வெப்பநிலையில் உள்ள திண்மங்களை அல்லது குறைத் திண்மங்களைக் கொழுப்புகள் (**fats**) என்றும் நீர்மநிலையில் உள்ளன வற்றை எண்ணெய்கள் (**oils**) என்றும் குறிப்பிடுகின்றோம். இயற்கையில் கிடைக்கும் கிளிசெரைடுகள் சாதாரணமாக இரண்டு அல்லது மூன்று வெவ்வேறு அமிலங்களால் ஏற்படுவதாகும். இந்தக் கொழுப்பு அமிலங்கள் (**fatty acids**) 4 முதல் 24 கரியணுக்கள் கொண்ட கரியணுத் தொடர் கொண்டனவாகவும் அவற்றில் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் இடங்களில் வேறுபட்டனவாகவும் உள்ளன.

வேதி இயல்புகள்

1. நீராற் பகுப்பு (Hydrolysis): எஸ்ட்டர்களை, அமிலங்களைக் கொண்டோ அல்லது காரங்களைக் கொண்டோ நீராற் பகுக்கலாம். காரநீராற் பகுப்பு ஆல்கஹால் கரைசலில் நடைபெறுகின்றது.

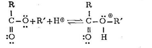
$$R-COOR'+H_2O \begin{cases} \xrightarrow{H^{\oplus}} RCOOH+R'OH \\ \xrightarrow{OH^{\ominus}} RCOO^{\ominus}+R'OH \end{cases}$$

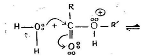
(எ - டு):

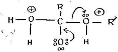


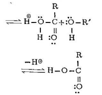
வினைவழி

அமில நீராற் பகுப்பு: முதல் கட்டத்தில் ஒரு புரோட்டான் அல்க்கைல் ஆக்சிஜன் அணுவுடன் சேர்ந்து அமில எதிர் அயனி (**acid cation**) உண்டாவதாகக் கருதி நடைபெறும் வினைவழி வருமாறு:









இந்த வினைவழியானது ஆல்கஹாலும் அமிலமும் சேர்ந்து எஸ்ட்டராகும் வினையின் தலைகீழ் வரிசையாகும்.

கார நீராற் பகுப்பு (Alkaline hydrolysis) வினைவழி: ஓரிணைய, ஈரிணைய ஆல்கஹால்களாலாகிய எஸ்ட்டர்களை அமிலங்களால் நீராற் பகுக்கும்பொழுது அசைல் ஆக்சிஜன் பிளவு (**acyl oxygen fission**) மூலம் நீராற் பகுப்பு ஏற்படுகின்றது.

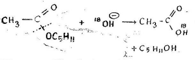
$$\text{(A)}\ R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{O-R'+H}-OH \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+R'OH$$

(அசைல் ஆக்சிஜன் பிளவு)

$$\text{(B)}\ R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\boxed{R'+H-O}-H \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+R'OH$$

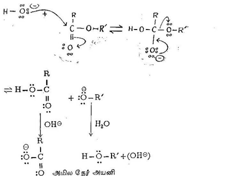
(அல்க்கைல் ஆக்சிஜன் பிளவு)

^{18}O ஆகிய கதிரியக்க ஆக்சிஜன் அணுக்களை மிகுதியாகக் கொண்டுள்ள நீரில் கரைந்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுமூலம் அமைல் அசெட்டேட்டை நீராற் பகுப்பதன்மூலம் போலன்யி (**Polanyi**, 1934) இவ்வினையில் (A) குறிப்பிட்டபடி நடைபெறுகிறது என்று கண்டார். இங்கு ^{18}O அணு நீராற் பகுப்பதால் விளைந்த அமிலத்தில் இருப்பதையும் அது அமைல் ஆல்கஹாலில் இல்லாததையும் கண்டார்.



இத்தகைய முடிவு அமில நீராற் பகுப்பிற்குப் பொருந்துகின்றது (இங்கோல்டு—**Ingold**, 1939).

இதன் வினைவழி :



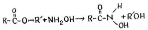
மூலக்கூறு எடை கூடுதலாக உள்ள அமில எஸ்ட்டர்கள் கார நீராற் பகுப்புக்குட்பட்டால் சோடியம் உப்புகளைத் தருகின்றன. இவை சோப்புகளாகும். எனவே, இந்த வினையைச் சோப்பாக்குதல் (saponification) என்பர்.

2. அம்மோனியாவாற் பகுப்பு (Ammonolysis): ஒரு எஸ்ட்டரை நீரில் கரைந்த அம்மோனியாவின் செறிவான கரைசலுடன் (0·880) குலுக்கும்பொழுது அமிலத்தின் அமைடும் ஆல்கஹாலும் உண்டாகும். இந்த வினை மெதுவாக நடைபெறுமாயின், நீரில்லாத அம்மோனியாவுடன் இவ்வினையை நிகழ்த்தலாம். ஹைட்ராக்சில் அமீன் ஹைட்ரசீன் (hydrazine) ஆகியனவும் இத்தகைய வினையை நிகழ்த்து கின்றன. இதனால் முறையே ஆக்சமிக் அமிலமும் ஹைட்ரசைடும் உண்டாகின்றன.

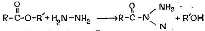
$$NH_3 + R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R' \rightleftharpoons H_2N{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}(R) + HOR'$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

ஈதைல் அசெட்டேட்டு அசெட்டமைடு

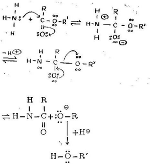


ஒரு ஹைட்ரொக்சமிக் அமிலம்



ஒரு ஹைட்ரசைடு

வினைவழி



3. **ஆல்கஹாலாற் பகுப்பு (Alcoholysis) :** வீரிய அமிலங்கள் உடனிருக்க எஸ்ட்டர்கள் ஆல்கஹால்களுடன் வினைபுரிந்து, மீண்டும் இந்த ஆல்கஹால்களுக்குரிய வேறு எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன. ஆல்கஹாலின் அல்க்கைல் தொகுதி இவ்வினையில் எஸ்ட்டருக்கு மாற்றப் படுகின்றது. இங்கு சல்ஃபோனிக் அமிலங்கள் அல்லது பதிலியிடப் படும் ஆல்கஹாலின் அல்க்காக்சைடு அயனியும் வினையூக்கியாகப் பயன் படுகின்றது. இது மீளும் வினையாதலின் நமக்கு வேண்டிய எஸ்ட்ட ரைப் பெறுவதற்கு அதிகமான அளவு வினைப்பொருள்களைச் சேர்க்க வேண்டும் அல்லது வினைபொருள்கள் உண்டாகும்பொழுதே அவற்றை

வினைக்கலவையிலிருந்து அகற்றிக்கொண்டே இருக்கவேண்டும். இந்த வினையின்மூலம் குறைந்த கொதிநிலையுள்ள எஸ்ட்டர்களிலிருந்து அதிகக் கொதிநிலையுள்ள எஸ்ட்டர்களை உண்டாக்கலாம்.

$$CH_2=CH-COOCH_3+CH_3.CH_2.CH_2COOH$$
மீதைல் அக்ரிலேட்

$$\xrightarrow{PCH_3C_6H_5SO_2OH} CH_2=CH.COOCH_2CH_2CH_2CH_3$$
n-பியூட்டைல் அக்ரிலேட் (85%)

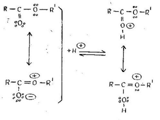
$$CH_3COOC_2H_5+CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COCH_3+C_2H_5OH$$

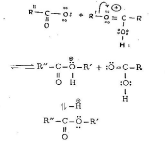
இவ்வினைக்கு எஸ்ட்டர் பரிமாற்றுவினை (**Trans esterification**) எனவும் பெயர் உண்டு. இதன் வினைவழியும் நீராற்பகுப்பு வினைவழி போன்றதே.

4. **அமிலத்தால் பகுப்பு** (Acidolysis) : வீரிய அமிலங்கள் வினையூக்கியாக அமைய கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுடன், எஸ்ட்டர்கள் வினைபடும். இது ஒரு மீள்வினை (**reversible reaction**) ஆகும்.

$$R-COOR'+R''COOH \rightleftharpoons R''-COOR'+RCOOH$$

இங்குப் புரோட்டான் ஏறிய (**protonated**) எஸ்ட்டரில் உள்ள ஆல்கஹால் அல்க்கைல் தொகுதியிலுள்ள கரியணுவில் கருக்கவர் (எலெக்ட்ரான் விடு) பதிலீட்டுவினை நடைபெறுகிறது.





5. **ஹைட்ரஜன் ஏற்றம்** (Hydrogenation): எஸ்ட்டர்களில் ஹைட்ரஜனை ஏற்றினல் அவை இரண்டு ஆல்கஹால்களாக மாறும். இந்த வினையில் பிணைப்புப் பிளவும் ஆக்சிஜனிறக்கம் (**reductive of clearing of bond**) ஏற்படும். எனினும் அடைபடாத எஸ்ட்டர்கள் ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் அடையும்.

(A) **அடைபடாத எஸ்ட்டர்களில் :** அடைபடாத எஸ்ட்டர்களில் உள்ள எத்திலீன் பிணைப்பில் ஹைட்ரஜன் ஏறுவது கார்பானில் தொகுதியில் ஏறுவதைக் காட்டிலும் எளிது; ஏனெனில் எஸ்ட்டர் பிணைப்பில் ஹைட்ரஜன் ஏறுவதைக் காட்டிலும் தீவிரம் குறைவான நிலையில் கரி-கரி இரட்டைப் பிணைப்பில் ஹைட்ரஜன் ஏறுகின்றது. நிக்கல் செம்பு அல்லது செப்புக்குரோமைட்டு ஆகியவற்றிலொன்று வினையூக்கியாக அமையும்பொழுது (200°C)-யில், அழுத்தநிலையில் ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் நடைபெறுகின்றது.

$$R-CH=CH-CH_2-CH_2-COOR'+H_2$$

$$\xrightarrow[10-60\ psi]{Ni} R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2COOR'$$

இவ்வினை தொழில்துறையில் முக்கியமானதாக இருக்கின்றது. சில கிளிசெரைடுகள் நீர்மநிலையில் இருப்பதற்கு அவற்றிலுள்ள அமிலப் பகுதி அடைபடாத அமிலங்களாக இருப்பதே காரணம். பொதுவாக நீர்மநிலையிலுள்ள எண்ணெய்கள் அடைபடாத அமிலங்களைப் பெருமளவில் கொண்டிருக்கின்றன. கொழுப்புகள் இவ்வாறில்லை. மேலும், இந்த அடைபடாத அமிலங்கள் எளிதில் ஆக்சிஜன் ஏற்றமுற்றுச் சிறிய

மூலக்கூறுகளான ஆல்டிஹைடுகளாக மாறுகின்றன. இவை எண்ணெய்கள் கெட்டு ஒருவித சிக்கு மணம் உண்டாவதற்குக் காரணமாகின்றன. எனவே, இந்த எண்ணெய்களை உண்பதற்குரியனவாக ஆக்குவதற்கு இவற்றில் ஹைட்ரஜன் ஏற்றவேண்டும். 'வனஸ்பதி' என அழைக்கப்படுபவை ஹைட்ரஜன் ஏறிய எண்ணெய்களே.

(B) **அடைபட்ட எஸ்ட்டர்களில்:** கூடுதலான வெப்பநிலையிலும் அழுத்தநிலையிலும் ஒரு வினையூக்கியுடனிருக்க எஸ்ட்டர்கள் ஹைட்ரஜனேறிப் பிளவுறுகின்றன (**reductively cleaved**). இங்கு ஈதிலீன் பிணைப்பும் ஹைட்ரஜனேற்றம் அடைகிறது. அத்துடன் எஸ்ட்டர் தொகுதியும் பிளவுறுகின்றது.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR'+2H_2 \xrightarrow[\substack{280°-300° \\ 3000\ psi}]{\text{செப்புக்குரோமைட்}} RCH_2OH+R'OH$$

ஆல்கஹாலுடன் கலந்த சோடியத்தின்மூலம் (எஸ்ட்டர்களை ஆல்கஹாலின் கொதிநிலைக்குச் சூடுபடுத்துவதன் மூலம்) எஸ்ட்டர்களை ஆக்சிஜன் குறைப்புச் செய்யலாம். இம்முறைக்கு பௌவோல்ட்-பிளாங்க் (Bouveault-Blanc) ஆக்சிஜன் இறக்கமுறை என்று பெயர். இத்தகைய வினையை சோடியம் ஹைட்ரைடைக் (**sodium hydride**) கொண்டும் நிகழ்த்தலாம் (Darzens, 1947). அல்லது லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடைக் கொண்டும் நிகழ்த்தலாம் (Nystrom and Brown, 1947). இந்த முறையில் நிகழும் ஆக்சிஜனிறக்கம் எஸ்ட்டர் தொகுதியைமட்டும் பிளவுறச் செய்கின்றனவேயொழிய ஈதிலீன் தொகுதியைப் பாதிப்பதில்லை.

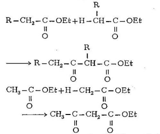
$$CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COOC_4H_9+4Na$$
பியூட்டைல் ஒலியேட்
$$+2\,C_4H_9OH$$
$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_7CH_2ONa+C_4H_9ONa$$
$$\xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2OH+NaOH$$
ஒலியைல் ஆல்கஹால்
(**oleyl alcohol**)

6. **எஸ்ட்டர்கள்** ஃபாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் வினைப்பட்ட அல்க்கைல், அசைல் குளோரைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3COO\,C_2H_5+PCl_5 \rightarrow CH_3COCl+C_2H_5Cl+POCl_3$$

7. **கிளெய்சென் குறுக்கம்** (Claisen Condensation, 1887): சோடியம் ஈத்தாக்சைடு (அல்லது வேறு அல்க்காக்சைடு), சோடா

மைடு (sodamide) அல்லது கணிசமான அளவு வீரியமான காரங்களுடன் செயல்படுத்தும்பொழுது $R-CH_2-COOR'$ என்ற வாய்பாடுள்ள எஸ்டர்கள் தம் மூலக்கூறுகளிடையே குறுக்கமடைந்து (self condensation) β-கீட்டோ எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன. இந்த வகை வினைக்குக் **கிளெய்சன் குறுக்கம்** என்று பெயர். ஈதைல் அசெட்டேட் இவ்வினைப்படி குறுக்கமடைந்து ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்டைக் கொடுக்கின்றது.



ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்

பயன்கள் : எஸ்ட்டர்கள் மிக மணமுடையவைகளாக இருப்பதால் பழங்களின் மணச்சத்து (fruit essenses) தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன ; கரைப்பான்களாகவும் பயன்படுகின்றன.

ஈதைல் அசெட்டேட் (Ethyl Acetate)

$CH_3COOC_2H_5$

இது அசெட்டிக் அமிலத்தின் ஈதைல் எஸ்ட்டர். எஸ்ட்டர்கள் வகைக்கு இது சிறந்த மாதிரிப் பொருள்.

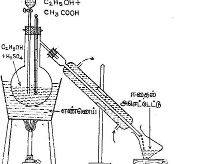
தயாரித்தல் : ஆய்வுக்கூடத்திலும் தொழில்துறையிலும் இது அசெட்டிக் அமிலத்தையும் ஆல்கஹாலையும் கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்துவதன்மூலம் உண்டாக்கப்படுகின்றது.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOEt + H_2O$$

வாலைவடி குடுவையொன்றினுள் ஈதைல் ஆல்கஹாலை (50 மி.லி.) எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். இதனுடன் சமஅளவு அடர்கந்தக அமிலத்

தைச் சிறிது சிறிதாகக் கலக்கிக்கொண்டே ஊற்றவேண்டும். இந்தக் குடுவையின் வாயில் ஒரு துளை அடைப்பானைப் பொருத்தவேண்டும். இதன்வழியே குழாய் பொருத்தப்பட்ட ஒரு புனலைச் செருகவேண்டும். குடுவையின் பக்கக் குழாயில் ஒரு நீர்க்குளிர்வியைப் பொருத்த வேண்டும். இந்தக் குடுவையினை ஓர் எண்ணெய்த் தொட்டியில் வைக்கவேண்டும். இந்த எண்ணெய்த் தொட்டியை வெப்பநிலை 140°C வரைக்கும் சூடாக்கவேண்டும். இப்போது சமஅளவான அசெட்டிக் அமிலமும் ஆல்கஹாலும் கலந்த கலவையைப் (ஒவ்வொன்றும் 100 மி.லி.) புனலிலிருந்து ஊற்றவேண்டும். குடுவையிலிருந்து எந்த அளவு நீர்மம் வெளியேறுகிறதோ அந்த அளவு புனலிலிருந்து கலவையை விடவேண்டும். வாலைவடித்து வெளிவரும் நீர்மத்தை ஒரு குடுவையில் பிடிக்கவேண்டும். கலவை முழுவதையும் ஊற்றிய பிறகு சுமார் ஐந்து நிமிடங்கட்கு வாலைவடிக்க வேண்டும்.

வாலைவடி நீர்மத்தில் ஈதைல் அசெட்டேட்டு, தண்ணீர், ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம், சிறிதளவு ஈதர், கந்தக அமிலம் (sulphurous acid)



படம் 15.

ஆகியன இருக்கும். இதை ஒரு பிரிபுனலில் இட்டு அதனுடன் சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலைக் கலந்து குலுக்கவேண்டும். இதனுல் அமிலங்

கள் முறிக்கப்படுகின்றன. பின்பு இதைக் கால்சியம் குளோரைடின் தெவிட்டிய கரைசலுடன் குலுக்க வேண்டும். இதனல் ஆல்கஹால் நீக்கப்படுகின்றது. பின்பு ஈதைல் அசெட்டேட்டை ஒரு குடுவையுள் இட்டு அதனுடன் நீரற்ற கால்சியம் குளோரைடுமூலம் அதிலுள்ள நீரை அகற்றவேண்டும். பின்பு இதை வாலேவடித்து 74°C-யிலிருந்து 79°C வரை வெளியேறுகின்ற நீர்மத்தைப் பிடித்துக்கொள்ளவேண்டும்.

இயல்புகள்: ஈதைல் அசெட்டேட் நிறமற்றதொரு நீர்மம். இதன் கொ. நிலை 77°C. இதற்கென்றே உரித்தான ஆப்பிள் போன்ற மணமுடையது; தண்ணீரில் சிறிதளவே கரையும்; கரிமக் கரைப்பான் களில் எளிதில் கரையும்.

இது எஸ்ட்டர்களின் பொதுவான வினையைக் கொடுக்கும்.

1. அமிலம் அல்லது காரம் உடனிருக்கத் தண்ணீருடன் சேர்த்துச் சூடாக்கும்பொழுது அசெட்டிக் அமிலமும் ஆல்கஹாலும் உண்டா கின்றன.

$$CH_3COOEt + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

2. அம்மோனியாவுடன் வினைப்பட்டு அசெட்டமைடைக் கொடுக் கின்றது.

$$CH_3COOEt + NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2 + EtOH$$

3. சோடியமும் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்து இதனுடன் வினைப்பட்டு ஈதைல் ஆல்கஹால் உண்டாகின்றது.

$$CH_3COOEt + 4[H] \rightarrow 2C_2H_5OH$$

4. சோடியத்துடன் சேர்த்துச் சூடாக்கும்பொழுது இது ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்டைக் கொடுக்கிறது.

$$2CH_3COOEt \rightarrow CH_3COCH_2 - COOEt + C_2H_5OH$$

5. ஃபாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் வினைப்பட்டு அசெட்டைல் குளோரைடும் ஈதைல் குளோரைடும் கொடுக்கின்றது.

$$CH_3COOEt + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + C_2H_5Cl + POCl_3$$

பயன்கள்

1. பழங்களின் மணச்சத்து செய்வதற்கு இது பயன்படுகின்றது.

2. இது புகையற்ற வெடிபொருள் (smokeless powder) செய்யப் பயன்படுகின்றது.

3. மூலக்கூறு எடை கண்டுபிடிக்கும் ஆய்வுகளில் இது பயன்படு கின்றது.

7. இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்
(Dicarboxylic acids)

அடைபட்ட இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் (saturated **dicarboxylic acids**) பொது வாய்பாடு $C_nH_{2n}(COOH)_2$ என்பதாகும். இந்த வரிசையில் முதல் அமிலமான ஆக்சாலிக் அமிலத்தில் '*n*'இன் மதிப்பு பூஜ்யம்.

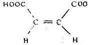
சில அமிலங்களின் உருகுநிலை, கொதிநிலை, கரைதிறன் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

அமிலம்	வாய்பாடு	உ.நி. °C	கொ.நி. °C	கரைதிறன் 20° g/100 g H_2O
1. ஆக்சாலிக் அமிலம் (Oxalic acid)	HOOC.COOH	189	150	10
2. மலோனிக் அமிலம் (Malonic acid)	$HOOC.CH_2.COOH$	136	சிதைவு	74
3. சக்சினிக் அமிலம் (Succinic acid)	$HOOC(CH_2)_2COOH$	185	235 (சிதைவு)	7
4. குளூட்டாரிக் அமிலம் (Glutaric acid)	$HOOC(CH_2)_3COOH$	98	304 (சிதைவு)	64
5. அடிபிக் அமிலம் (Adipic acid)	$HOOC(CH_2)_4COOH$	153	265/100 mm	2
6. பிமெலிக் அமிலம் (Pimelic acid)	$HOOC(CH_2)_5COOH$	106	272/100 mm	2·5
7. சுபேரிக் அமிலம் (Suberic acid)	$HOOC(CH_2)_6COOH$	144	279/100 mm	0·2

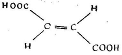
அமிலம்	வாய்பாடு	உ.நி. °C	கொ.நி. °C	கரைதிறன் 20° g/100 g H_2O
8. அஜெலெயிக் அமிலம் (Azelaic acid)	$HOOC(CH_2)_7COOH$	106	360 (சிதைவு)	0·2
9. செபசிக் அமிலம் (Sebacic acid)	$HOOC(CH_2)_8COOH$	134	295/100 mm	0·1

IUPAC முறைப்படி இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுக்கு, அமிலங்கட்கு இடப்படும் 'ஆயிக்' (-oic) என்ற விகுதி சேர்க்கப்படுகிறது. மேலும் இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம் என்பதைக் காட்ட 'டைஆயிக்' (dioic) (அல்லது ஈர்ஆயிக்) என்ற விகுதி சேர்க்கப்படுகிறது. இம் முறைப்படி சில அமிலங்கள் ஹைட்ரோ கார்பன்களினின்றும் பெறப்படுவதாகக் கருதப்பட்டுத் தாய் ஹைட்ரோ கார்பன்களின் பெயரின் அடிப்படையில் பெயரிடப்படுகின்றன. சில அமிலங்களின் பெயர்கள் வருமாறு :

HOOC.COOH ஈதேன்டையாயிக் அமிலம்.
$HOOC(CH_2)COOH$ புரோப்பேன் டையாயிக் அமிலம்.
$HOOC(CH_2)_2COOH$ பியூட்டேன் டையாயிக் அமிலம்.
$HOOC(CH_2)_3COOH$ பென்ட்டேன் டையாயிக் அமிலம்.
$HOOC(CH_2)COOH$ ஹெக்சேன் டையாயிக் அமிலம்.



ஒரு பக்க-பியூட்டீன் டையாயிக் அமிலம். (cis-butene dioic acid)



மாறுபக்க பியூட்டீன் டையாயிக் அமிலம் (trans-butene dioic acid)

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CO_2H . CH} . \underset{\displaystyle CH_3}{CH} . CH_2 . COOH$$

2 : 3 இரு மீதைல் பென்ட்டேன் டையாயிக் அமிலம்.
(2 : 3 dimethyl pentane dioic acid)

இந்த முறையின் மூலம் பெயர் நீண்டோ அல்லது சிக்கலாகவோ அமையுமாயின், கார்பாக்சிலிக் முறைப்படி பெயர்களை அமைக்கலாம். இம்முறையின்படி மேலே கண்ட அமிலத்தை 1 : 2 இருமீதைல் 1 : 3 இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம் எனக் கூறலாம்.

$HOOC.CH_2.CH_2.CH(Br).COOH$

(1) 2-புரோமோ பென்ட்டேன் டையாயிக் அமிலம் (IUPAC).
(2) α-புரோமோ குளூட்டாரிக் அமிலம் (பொது).

$HOOC.CH_2-C(CH_3)_2-CH_2.COOH$

(1) 3, 3 இரு மீதைல் பென்ட்டேன் டையாயிக் அமிலம் (IUPAC).
(2) β, β இரு மீதைல் குளூட்டாரிக் அமிலம் (பொது).

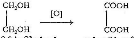
$HOOC.CH(Cl).CH_2.CH(Cl).COOH$

(1) 2, 4 இரு குளோரோ பென்ட்டேன் டையாயிக் அமிலம் (IUPAC).
(2) α, α' இரு குளோரோ குளூட்டாரிக் அமிலம் (பொது).

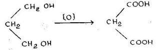
தயாரிக்கும் பொது முறைகள்

இரட்டை ஓரிணைய கிளைக்காலை (**diprimary glycol**) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடையச் செய்தால், இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

(எ - டு.) எத்திலீன் கிளைக்கால் (**ethylene glycol**) ஆக்சாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



எத்திலீன் கிளைக்கால் ஆக்சாலிக் அமிலம் (**oxalic acid**)



மும்மெத்திலீன் கிளைக்கால் (**trimethylene glycol**) மலோனிக் அமிலம் (**malonic acid**)

2. இரு சயனைடுகளை (dicyanides) நீராற் பகுப்பதன் மூலம் இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைப் பெறலாம்.

$$CN-CN \xrightarrow{H_2O} COOH-COOH$$
ஆக்சாலிக் அமிலம்

$$CN-CH_2-CH_2-CN \xrightarrow{H_2O} COOH-CH_2-CH_2-COOH$$
(ethylene dicyanide) எத்திலீன் இருசயனைடு — சக்சினிக் அமிலம்

[இரு ஹாலோஜென் சேர்மங்களுடன் (dihalogen compounds) பொட்டாசியம் சயனைடை (potassium cyanide) வினைப்படுத்தி இரு சயனைடுகளைப் (dicyanides) பெறலாம்.

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} \xrightarrow{KCN} \begin{array}{c} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$]

3. அடைபடாத இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜன் இறக்கமுறச் (reduction) செய்து, அடைபட்ட இரட்டைக் கார்பாக் சிலிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$\begin{array}{c} CH\ COOH \\ \| \\ CH\ COOH \end{array} + 2\,[H] \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$
சக்சினிக் அமிலம்
(succinic acid)

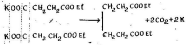
4. இயற்கையில் கிடைக்கும் கொழுப்புப் பொருள்கள், எண்ணெய் கள் ஆகியவற்றில் உள்ள அடைபடாத அமிலங்களை ஆக்சிஜன் ஏற்ற முறச் செய்து பல இரட்டைக் கார அமிலங்களைப் (dibasic acid) பெறலாம்.

எ - டு : ஒலீயிக் அமிலத்தை (oleic acid) ஆக்சிஜன் ஏற்றமுறச் செய்தால் நொனைலிக் (nonylic) அமிலத்தையும், அஜி லேய்க் (azelaic) அமிலத்தையும் பெறலாம்.

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow{HNO_3} C_8H_{17}COOH + (CH_2)_7(COOH)_2$$
ஒலீயிக் அமிலம் (oleic acid) — நொனைலிக் அமிலம் + அஜிலேய்க் அமிலம்

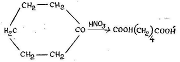
5. கிரம்-பிரௌன்-வாக்கர் மின் பகுப்பு முறை (**The Grum-Brown and Walker Electrolytic Method**) :

இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் பொட்டாசியம் அல்க்கைல் எஸ்ட்டர் (**potassium alkyl esters of the dicarboxylic acid**) மின்னாற் பகுப்பதன் மூலம் இதைப் பெறலாம்.



பொட்டாசியம் சுதைல் சக்சினேட்டு   அடிபிக் அமில எஸ்ட்டர்

6. வளைய கீட்டோன்களை ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களாக்கலாம். (எ - டு.) வளைய ஹெக்சனோன் அடிப்பிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



பொது இயல்புகள்

(1) எல்லா இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களும் படிக வடிவம் கொண்ட திடப்பொருள்கள். இவைகளின் உருகுநிலை அவற்றிற்கு ஒப்பான (**corresponding**) கொழுப்பு அமிலங்களின் (**fatty acids**) உருகு நிலையைவிட அதிகம்.

(2) இவை எளிதில் நீரில் கரையும் தன்மையன; ஆனால் கரை திறன் (**solubility**) மூலக்கூறு எடை (**molecular weight**) உயர உயரக் குறையும்.

(3) ஒற்றைப்படைக் கரியணுக்கள் கொண்ட அமிலங்கள், இரட்டைப் படைக் கரியணுக்கள் கொண்ட அமிலங்களைவிட அதிகமாக நீரில் கரைவன. உருகுநிலையிலும் இவ்விதமாக ஏறியிறங்கும் (**alternation**) வரிசை இருப்பதை அறியலாம் (அட்டவணையைக் காண்க).

வேதி இயல்புகள் : இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் வேதி இயல்புகள் கரியணுத் தொடரின் நீளத்தைப் பொறுத்திருக்கின்றன.

1. அமில இயல்புகள் (Acidic properties): இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் இருவகையான (two series) உப்புகள், எஸ்ட்டெர்கள், அமைடுகள் (amides) முதலியனவற்றைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வமிலங்கள் தமக்கு இணையான கொழுப்பு அமிலங்களை விட (corresponding fatty acids) வன்மையானவை. இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் வலிமை அவற்றின் மூலக்கூறு எடை அதிகரிக்க அதிகரிக்கக் குறைகிறது. இவற்றின் முதனிலை (first stage) அயனியாக்கல் மாறிலி (ionisation constant) அதிகமானவை; இரண்டாவது நிலை அயனியாக்கல் மாறிலி மிகவும் குறைவு.

2. வெப்ப விளைவு (Action of Heat): இவ்விரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் முதலிரண்டு அமிலங்களான ஆக்சாலிக் அமிலமும், மலோனிக் அமிலமும் சூடுபடுத்தும்பொழுது சிதைவுற்றுக் கரியமிலவாயுவை இழக்கின்றன.

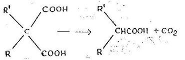
$$COOH-COOH \longrightarrow HCOOH+CO_2$$

ஆக்சாலிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலம்

$$COOH-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3COOH+CO_2$$

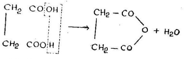
மலோனிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலம்

இரு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகள் ஒரே கரியணுவில் இணைந்திருக்கும் இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள், சூடுபடுத்தினால் கார்பன் டைஆக்சைடை (கரியமிலவாயு) இழப்பது பொதுமை.

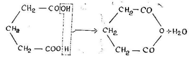


சக்சினிக், குளுடாரிக் அமிலங்களை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது ஒரு மூலக்கூறு நீரை இழந்து மூலக்கூறின்

உட்சார்ந்த வளைய நீரிலிகள் (**cyclic intramolecular anhydrides**) உண்டாகின்றன.

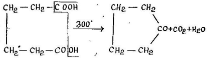


சக்சினிக் அமிலம் சக்சினிக் நீரிலி



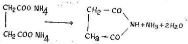
குளூட்டாரிக் அமிலம் குளூட்டாரிக் நீரிலி

இதற்கு மாறாக, அடிபிக், பிமெலிக் (**pimelic**) அமிலங்களை, அசெட்டிக் நீரிலியுடன் காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது, வளைய கீட்டோன்கள் (**cyclic ketones**) கிடைக்கின்றன.



அடிப்பிக் அமிலம்.

3. **இமைடுகள் உண்டாதல்:** சக்சினிக், குளூடாரிக் அமிலங்களின் அம்மோனியம் உப்புகளைச் சூடாக்கினால் இமைடுகள் உண்டாகின்றன.

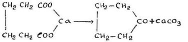


அம்மோனியம் சக்சினேட்டு (**ammonium succinate**) சக்சினிமைடு (**succinimide**)

4. **ஆக்சிஜனேற்றம்:** பொதுவாக இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்திற்கு உட்படுவதில்லை. எனினும் அமிலம் கலந்த பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டால் 'ஆக்சாலிக் அமிலம்' ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைகிறது.

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + [O] \rightarrow CO_2 + H_2O$$

5. **வளைய கீட்டோன்கள் உண்டாதல்:** அடிபிக் மற்றும் அதற்கு மேற்பட்ட அமிலங்களின் கால்சியம் உப்புகளைக் காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது வளைய,கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன.



கால்சியம் அடிப்பேட்டு (calcium adipate) — வளைய பென்டனோன் (cyclo pentanone)

ஆக்சாலிக் அமிலம் (Oxalic acid) $(COOH)_2.2H_2O$

இது இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களில் முக்கியமானவற்றுள் ஒன்று. இது ஆக்சாலிஸ் (**oxalis**) இனத்தைச் சேர்ந்த செடிகளில் கிடைக்கிறது. சர்க்கரை, ஸ்டார்ச்சு முதலிய பல கரிமப் பொருள்களிலிருந்தும் நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதன் மூலம் இது உண்டாகிறது.

தயாரிக்கும் முறை

1. ரம்பத்தூளை, சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையுடன் இரும்புச் சட்டிகளில் இட்டு 200°—220°க்குக் காற்றுப்படக் காய்ச்சவேண்டும். பின்பு குளிரவைத்து இதைத் தண்ணீரில் கரைத்துக் கொள்ளவேண்டும். இவ்வாறு கிடைக்கும் கரைசலைக் கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வினைப்படுத்த கால்சியம் ஆக்சலேட்டு உண்டாகும். இதனை வடிகட்டிப் பிரித்தெடுத்து வேண்டிய அளவு விளாவிய கந்தக அமிலம் சேர்த்து ஆக்சாலிக் அமிலம் உண்டாக்கலாம். கால்சியம் சல்ஃபேட்டு கரையாத பொருளாதலால் படிந்துவிடுகிறது. வடிகட்டிய கரைசலை வற்றவைக்கும்பொழுது ஆக்சாலிக் அமிலம் படிமமாகப் பிரிகிறது. இந்தத் தொழில் முறை தற்பொழுது பின்பற்றப்படுவதில்லை.

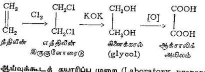
2. சோடியம் ஃபார்மேட்டை 360° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தி ஆக்சாலிக் அமிலம் தொழில் முறையில் பெறப்படுகிறது.

$$2HCOONa \longrightarrow (COONa)_2 + H_2$$

சோடியம் ஃபார்மேட் சோடியம் ஆக்சலேட்

சோடியம் உப்பை (ஆக்சலேட்டை) கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வெதுப்பினால், கரையாத கால்சியம் உப்பு உண்டாகிறது. இதைப் பிரித்து கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சிதைத்தால், ஆக்சாலிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

3. தொகுப்பு முறையில் ஆக்சாலிக் அமிலத்தை, எத்திலீனி லிருந்து பின்வருமாறு பெறலாம்.



4. **ஆய்வுக்கூடத் தயாரிப்பு முறை (Laboratory preparation):** ஆய்வுக்கூடத்தில் கரும்புச் சருக்கரையை (cane sugar) நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெறச்செய்து ஆக்சாலிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 18\,[O] \xrightarrow{HNO_3} 6\,(COOH)_2 + 5H_2O$$

கரும்புச் சருக்கரை ஆக்சாலிக் அமிலம்

கரும்புச் சருக்கரையும் (40 கிராம்), அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் (200 ml) கலந்த கலவையைப் பெரிய குடுவையில் எடுத்துக்கொண்டு கொதிநீர்த் தொட்டியின் மேல் (water bath) வைத்துச் சூடுபடுத்த வேண்டும். பிறகு, நைட்ரஜன் பெராக்சைடு புகையுடன் வினை தொடங்கியபொழுது, சூடுபடுத்துவதை நிறுத்தி, வினைமுடிந்தவுடன் கரைசலைக் குறைந்த அளவு பெற மணற்கலத்தின் மீது வைத்து ஆவியாக்க வேண்டும். கிடைக்கும் பொருளைக் குளிரச்செய்தால், ஆக்சாலிக் அமிலம் படிக வடிவத்தில் உண்டாகும். இதனை வடிகட்டி எடுத்து வெந்நீரில் மறுபடிகமாக்குதல் வேண்டும்.

இயல்புகள் : ஆக்சாலிக் அமிலம் வெண்மையான படிகவடிவத் திடப்பொருள். இதன் வாய்பாடு $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. இது நீரிலும், ஈதைல்

ஆல்கஹாலிலும் கரையும்; ஆனால் ஈதரில் கரையாது. இதன் உருகு நிலை 101·5°. ஆனால் நீரிலி அமிலம் (anhydrous acid) 189·5-ல் உருகும். இது ஒரு நச்சுப் பொருள்.

வினைகள்: நீரேறிய படிகவடிவ ஆக்சாலிக் அமிலத்தை 100–105°யில் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது இது நீரை இழக்கிறது.

200°க்குச் சூடுபடுத்தினால், ஆக்சாலிக் அமிலம் சிதைவுற்றுக் கரி இரு ஆக்சைடு, கரி ஓர் ஆக்சைடு, ஃபார்மிக் அமிலம், நீர் ஆகிய வற்றைக் கொடுக்கிறது.

$$(COOH)_2 \longrightarrow CO_2 + HCOOH$$

$$(COOH)_2 \longrightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

ஆக்சாலிக் அமிலம் இரண்டு வகை உப்புகளைக் கொடுக்கிறது; ஒன்று சாதாரண உப்பு – $(COOM)_2$ என்ற வாய்பாடுள்ளது. மற்றொரு வகை COOH·COOM என்ற வாய்பாடுள்ள அமில உப்பு; இங்கு M என்பது கூடுதிறன் எண் ஒன்று உள்ள உலோகம். சில அமில உப்புகள், ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் படிவ உருவில் அமைகிறது.

(எ - டு.) COOK·COOH $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$.; இவற்றிற்கு நாலாக்ச லேட்டுகள் (tetraoxalates) எனப் பெயர்.

அடர்கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்து 90° வெப்பநிலைக்குச் சூடு படுத்தினால் ஆக்சாலிக் அமிலம் சிதைவுறுகிறது.

$$(COOH)_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$$

ஆக்சிஜனேற்றம்: விளாவிய கந்தக அமிலம் கலந்த ஆக்சாலிக் அமிலக்கரைசல் 60° வெப்ப நிலையில் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெறுகிறது.

$$2KMnO_4 + 5\underset{\text{ஆக்சாலிக் அமிலம்}}{H_2C_2O_4} + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

இவ்வினை பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் கரைசலின் திறம் காண உதவுகிறது.

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் உருக்கும்பொழுது இது ஹைட்ரஜனை வெளிவிடுகிறது.

$$(COOK)_2 + 2KOH \rightarrow 2K_2CO_3 + H_2$$

இதனுடைய நீரிலி இன்னும் பிரிக்கப்படவில்லை. எனினும் நீரற்ற (anhydrous) ஆக்சாலிக் அமிலத்தை ஈதைல் ஆல்கஹாலுடன்

ஆவியிளக் கொதிக்கவைக்கும்பொழுது ஈதைல் ஆக்சலேட் உண்டாகிறது.

ஆக்சாலிக் அமிலம் இருவகையான உப்புகள், எஸ்ட்டெர்கள், குளோரைடுகள், அமைடுகள் முதலியனவற்றைக் கொடுக்கின்றன. ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் ஈதைல், மீதைல் எஸ்ட்டர்களை, நீரிலி அமிலத்துடன் முறையே ஈதைல், மீதைல் ஆல்கஹால்களுடன் சூடு படுத்திப் பெறலாம். ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் ஈதைல் புரோப்பைல் எஸ்ட்டர்கள் இரண்டும் நீர்மங்கள்; இதன் மீதைல் எஸ்ட்டர் திண்மப் பொருள்.

பாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் ஆக்சாலிக் அமிலம் ஆக்சலைல் குளோரைடைக் (oxalyl chloride) கொடுக்கிறது.

$$(COOH)_2 \xrightarrow{PCl_5} (COCl)_2$$

ஆக்சலைல் குளோரைடு அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து ஆக்சமைடைக் (Oxamide) கொடுக்கிறது.

$$(COCl)_2 + 2NH_3 \rightarrow (CONH_2)_2 + 2HCl$$

இந்த ஈரமைடு, ஈதைல் ஆக்சலேட்டை அடர் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் குலுக்கிப் பெறப்படுகிறது.

$$C_2H_5O_2C.CO_2C_2H_5 + 2NH_3 \rightarrow NH_2.CO.CONH_2 + 2C_2H_5OH$$

ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் ஒற்றையமைடுக்கு ஆக்சாமிக் அமிலம் (oxamic acid) எனப் பெயர் உண்டு; [இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் ஒற்றை அமைடுகளுக்கு - அமிக் (- amic) என்ற விகுதி அவற்றின் பெயரில் அமைகிறது.] ஆக்சமிக் அமிலம் அடர் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல், ஈதைல் ஹைட்ரஜன் ஆக்சலேட்டுடன் வினைப்படும்பொழுது உண்டாகிறது; அம்மோனியம் ஹைட்ரஜன் ஆக்சலேட்டைச் சூடுபடுத்தும்பொழுதும் ஆக்சமிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

ஆக்சிஜன் இறக்கம்: துத்தநாகம்—கந்தக அமிலம் மூலம் உண்டாகும் பிறவிநிலை ஹைட்ரஜனால் (Nascent hydrogen) இது கிளைக்காலிக் அமிலமாகிறது (glycollic acid).

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

ஆக்சாலிக் அமிலம்   கிளைக்காலிக் அமிலம்

ஈயம் எதிர்மின் முனையாக அமைய, மின்பகுப்பு ஆக்சிஜன் இறக்கத்தின் மூலம், ஆக்சாலிக் அமிலமானது, கிளைக்காலிக், கிளை ஆக்சிலிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கிறது. மக்னீஷியமும் கந்தக அமிலமும் கலந்த கலவையின் மூலம் ஆக்சிஜன் இறக்கம் அடையச் செய்யும்பொழுது கிளை ஆக்சாலிக் அமிலம் எச்சாகக் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array} \xrightarrow{[H]} \begin{array}{c}CH_2OH\\|\\COOH\end{array} + \begin{array}{c}CHO\\|\\COOH\end{array}$$

கிளைக்காலிக் அமிலம்   கிளைஆக்சிலிக் அமிலம்

கண்டறியும் ஆய்வுகள்

1. சூடான அடர்கந்தக அமிலத்துடன் ஆக்சாலிக் அமிலம் கரிஓராக்சைடு, கரியீராக்சைடு ஆகிய இரு வாயுக்களையும் கொடுக்கும்; அதுபோழ்து இது தீய்ந்துபோவதில்லை. (டார்ட்டாரிக் அமிலத்தினின்றும் வேறுபடுத்திக் காண இவ் ஆய்வு உதவுகிறது.)

2. விளாவிய கந்தக அமிலம் கலந்த ஆக்சாலிக் அமிலக் கரைசலுக்குச் சிறிது பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலைவிட்டு 60°Cக்குச் சூடுபடுத்தினால், பர்மாங்கனேட்டின் நிறம் அகன்றுவிடுவதோடு கரியீராக்சைடு வாயுவும் வெளிப்படுகிறது.

3. கால்சியம் குளோரைடு கரைசலுடன் நடுநிலையான ஆக்சாலிக் அமிலக் கரைசலைக் கலந்தால் வெண்நிறப்படிவு உண்டாகிறது; இந்தப் படிவு அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரையாது.

பயன்கள் : இது சிலவகை மசிகளின் உற்பத்தியிலும், உலோகங்களுக்குரிய மெருகுகளின் (metal polish) உற்பத்தியிலும் பயன்படுகிறது. இது துணிகளிலும் பிறவற்றிலும் ஏற்படும் இரும்புக் கறையை அகற்றப் பயன்படுகிறது. சாயத்தொழிலிலும், காலிக்கோ அச்சுத்தொழிலிலும் இது நிறம் ஊன்றியாகப் (mordant) பயன்படுகிறது. ஆய்வுக் கூடத்தில் ஃபார்மிக் அமிலம், அல்லைல் ஆல்கஹால் உண்டாக்கவும், பருமனறி பகுப்பு முறையிலும் (volumetric analysis) இது பயன்படுகிறது. நிழற்படத்துறையில் உருத்துலக்கியாக (developer) அயச ஆக்சலேட்டும் (ferrous oxalate), பிளாட்டினம் உரு (platinum printing) உண்டாக்குவதற்குப் பொட்டாசியம் ஃபெர்ரி ஆக்சலேட்டும் (potassium ferrioxalate) பயன்படுகின்றன.

வடிவமைப்பு

1. ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் வீதவாய்பாடு CH_2O.

2. இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_2H_4O_2$.

3. இது இரட்டை எஸ்ட்டர்களையும், இரட்டை அமைடுகளையும் கொடுப்பதால் இது இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலமாக இருத்தல் வேண்டும்.

4. கிளைக்கால், கிளைக்காலிக் அமிலம் ஆகியவற்றிலிருந்து ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தின்மூலம் பெறப்படுவதால் இதன் வடிவ வாய்பாடு HOOC.COOH ஆக இருத்தல் வேண்டும்.

மலோனிக் அமிலம் (Malonic acid)

$$COOHCH_2COOH$$

முதன் முதலில் மாலிக் அமிலத்தை (Malic acid) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்து பெறப்பட்டது. இதனின்றும் இதற்குப் பெயரும் மலோனிக் அமிலம் என்று ஏற்பட்டது.

$$COOH.CHOH.CH_2COOH + [O] \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4}$$

$$\underset{\text{ஆக்சாலசிட்டிக் அமிலம்}}{COOH.CO.CH_2.COOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{மலோனிக் அமிலம்}}{COOH.CH_2.COOH} + CO_2$$

2. பொட்டாசியம் சயனைடின் நீர்க்கரைசலுடன் (aq. potassium cyanide), பொட்டாசியம் குளோரோ அசெட்டேட்டை (potassium chloro acetate) சூடாக்கினல் கிடைக்கும் பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்டை (potassium cyano acetate) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் நீராற் பகுப்புறச் செய்தால், மலோனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

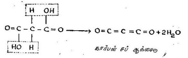
$$\underset{\text{பொட்டாசியம் குளோரோ அசெட்டேட்டு}}{CH_2Cl.COOK} \xrightarrow{KCN} \underset{\text{பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்டு}}{CH_2CN.COOK} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{மலோனிக் அமிலம்}}{CH_2(COOH)_2}$$

இயல்புகள் : மலோனிக் அமிலம் ஒரு படிக வடிவத் திடப் பொருள்; உருகுநிலை 135·6. நீரிலும், எத்தனலிலும் கரையும்; ஆனல்

ஈதரில் சிறிதளவே கரையக் கூடியது. 140°—150°க்குச் சூடாக்கினல் அல்லது கந்தக அமிலத்துடன் ஆவிமீளக் கொதிக்கச் (reflux) செய்தாலோ, மலோனிக் அமிலம் கரியீராக்சைடை இழக்கிறது. (ஒரே கரியணுவின் இரண்டு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகள் இருக்கின்ற சேர்மத்தைச் சூடாக்கினல் எளிதில் CO_2 கழிவுறும்; இது பொதுமை.)

$$HOOC.CH_2.COOH \longrightarrow CH_3COOH + CO_2$$

ஃபாஸ்பரஸ் ஐயாக்சைடுடன் (phosphorus pentoxide) மலோனிக் அமிலத்தைச் சூடாக்கினல் கார்பன் சப்ஆக்சைடு (carbon suboxide) உண்டாகிறது.



கார்பன் சப் ஆக்சைடு நீருடன் இணைந்து எளிதில் மலோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. ஈதைல் ஆல்கஹாலுடன் கார்பன் சப் ஆக்சைடு இரு ஈதைல் மலோனேட்டைக் (diethyl malonate) கொடுக்கிறது; நீருடன் மலோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

மலோனிக் அமிலம், ஏனைய இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைப் போலவே உப்புகளையும், எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கின்றது. இதனுடைய இரு ஈதைல் எஸ்ட்டர் (diethyl ester) (அதாவது மலோனிக் எஸ்ட்டர்) கரிமச் சேர்க்கை முறைக்கு மிகவும் பயன்படுவதாகும் (பார்க்க: மலோனிக் எஸ்ட்டர்).

சக்சினிக் அமிலம் (Succinic acid)

$$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

பியூட்டேன் ஈராயிக் அமிலம் (Butane dioic acid): இது ஆதியில் அம்பரை (amber) வாலை வடிப்பதன் மூலம் உண்டாக்கப்பட்டது. (இலத்தீனில் அம்பருக்கு சக்சினம் - Succinum என்று பெயர்.) இதனல் இவ்வாறு பெயர் பெற்றது. இது பல காய்களில் இருக்கிறது. சர்க்கரையைப் புளிக்க வைத்து ஆல்கஹால் உண்டாக்கும் முறையில் சிறிதளவு சக்சினிக் அமிலமும் உண்டாகிறது.

தயாரித்தல்

1. எத்திலீன் புரோமைடிலிருந்து கீழ்க்காணும் முறைப்படி இதைப் பெறலாம்.

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} \xrightarrow{KCN} \begin{array}{l} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \quad (80\%)$$

எத்திலீன் இரு புரோமைடு — சக்சினிக் அமிலம்

2. தொழில் முறையில், மலீயிக் அமிலத்தை (**maleic acid**) வினை ஊக்கி கொண்டு அல்லது மின்பகுப்பு முறையில் ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்தும் பெறப்படுகிறது.

$$\begin{array}{l} CHCOOH \\ \| \\ CHCOOH \end{array} + H_2 \xrightarrow{Ni} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

மலீயிக் அமிலம் — சக்சினிக் அமிலம்

3. கொதிநிலை மாறாக் கலவையான ஹைட்ரோ அயொடிக் அமிலம், சிவப்பு பாஸ்பரஸ் ஆகியனவற்றுடன், மாலிக் அமிலத்தை (**malic acid**) சூடாக்கினால் இது கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CHOH\cdot COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 2HI \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + I_2 + H_2O$$

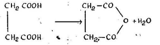
மாலிக் அமிலம் (**malic acid**) — சக்சினிக் அமிலம்

4. மலோனிக் எஸ்ட்டர் தொகுப்பு முறையாலும் (**malonic ester synthesis**) இதைப் பெறலாம். (பார்க்க : மலோனிக் எஸ்ட்டர் தொகுப்பு முறை.)

இயல்புகளும் வினைகளும்

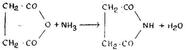
1. சக்சினிக் அமிலம் ஒரு படிகவடிவத் திடப் பொருள். உருகு நிலை 185° ; நீரிலும், எத்தனாலிலும் கரையும். ஈதரில் குறைந்த அளவே கரையும் தன்மையது.

2. உருகுநிலைக்கு மேலாகச் சூடுபடுத்தும்பொழுது, சக்சினிக் அமிலம், சக்சினிக் நீரிலியைக் கொடுக்கிறது.



சக்சினிக் அமிலம் சக்சினிக் நீரிலி

இந்த நீரிலி அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து சக்சினிமைடைத் தருகிறது.



சக்சினிமைடு
(succinimide)

3. சக்சினிக் அமிலம் காரங்களுடன் சேர்ந்து உப்புகளைக் கொடுக்கிறது; ஆல்கஹால்களுடன் எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கிறது. பாஸ்பரஸ் ஐயாக்சைடுடன் சக்சினைல் குளோரைடைக் கொடுக்கிறது.

$CH_2\ COONa$	$CH_2\ COCl$	$CH_2\ COOC_2H_5$
$CH_2\ COONa$	$CH_2\ COCl$	$CH_2\ COO\ C_2H_5$
சோடியம் சக்சினேட்டு	சக்சினைல் குளோரைடு	ஈதைல் சக்சினேட்டு (ethyl succinate)

ஆல்டிஹைடுகளுடன் சக்சினிக் அமிலம் குறுக்கமடைகிறது; சக்சினிக் அமிலத்தில் உள்ள இரண்டு மெத்திலீன் தொகுதிகளும் வினைப்பட்டால், கரியீராக்சைடு கழிவதனால் பல்லீன்கள் (polyenes) உண்டாகும்.

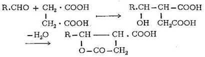
$$\begin{matrix} R.CHO \\ R.CHO \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ CH_2\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix} R.\ CH=C-COOH \\ R.\ CH=C-COOH \end{matrix}\right]$$

$$\xrightarrow{-CO_2} \begin{matrix} R.\ CH=CH \\ R.\ CH=CH \end{matrix}$$

பல்லீன்கள் $R-(CH=CH)_n-R$ என்ற வாய்பாடு உள்ளவை. ஒன்றுவிட்டொன்றுயமைந்த இரு பிணைப்புள்ள (conjugated)

ஆல்டிஹைடுகளைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் '*n*' இன் மதிப்பைப் பெருக்கலாம்.

ஆல்டிஹைடுடன், ஒரு மெத்திலீன் தொகுதி மட்டும் வினைபட்டால் ஒரு பாராக்கோனிக் அமிலம் (a paraconic) உண்டாகும்.



பயன்கள் : சக்சினிக் அமிலம் ஆய்வுக்கூடத்திலும், மருத்துவத் துறையிலும், சாயத்தொழிலிலும் பயன்படுகிறது.

கண்டறியும் ஆய்வு : சக்சினிக் அமிலம், ரிசார்சினுல் சில துளி அடர்கந்தக அமிலம் ஆகியவற்றின் கலவையைச் சூடுபடுத்திப் பின் தண்ணீரில் கரைத்து, அந்நீருக்குள் காரத்தை ஊற்றினுல் பச்சை கலந்த மஞ்சள் நிறமாக ஒளிரும்.

வடிவ வாய்பாடு

1. சக்சினிக் அமிலத்தின் வீத வாய்பாடு $C_2H_3O_2$

2. இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_4H_6O_4$

3. இது காரங்களை முறிப்பதிலிருந்து இது ஓர் அமிலம் என்பது தெரிகிறது.

4. இது ஓர் ஈரடிய (dibasic) அமிலம் என்பதும் தெரிகிறது. எனவே இதன் மூலக்கூறில் இரண்டு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகள் இருக்கவேண்டும். எனவே இதன் வடிவ அமைப்பு

I அல்லது $CH_3 . CH. (COOH)_2$ II

என்று அமைய வேண்டும்.

5. தொகுப்பு முறையின் மூலம், எத்திலீன் இரு புரோமைடி லிருந்து பெறப்படுவதனுல் இதன் வடிவு I-இல் குறிப்பிட்டதாக இருக்க வேண்டும். மேலும் II-இல் குறிப்பிடப்பட்ட வடிவுள்ள ஐசோசக்சினிக் அமிலமும் (isosuccinic acid) உண்டு. இதன் உருகுநிலை 130°C யாகும்.

குளூடாரிக் அமிலம் (Glutaric acid)

COOH $(CH_2)_3$ COOH

பென்ட்டேன் ஈர் ஆயிக் அமிலம் (pentane dioic acid): இது குளூட்டாமிக் அமிலத்துடனும் (glutamic acid) டார்ட்டாரிக் அமிலத்துடனும் (Tartaric acid) சம்பந்தப்பட்டிருப்பதால் இதற்குக் குளூட்டாரிக் அமிலம் எனப் பெயர் ஏற்பட்டது.

அடர்ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் மும்மெத்திலீன் சயனைடை (Trimethylene cyanide) ஆவியின் கொதிப்புக் குள்ளாக்கினல் (reflux) குளூட்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$NC\cdot(CH_2)_3\cdot CN + 4H_2O \xrightarrow{HCl} COOH(CH_2)_3COOH + 2NH_3$$

2. சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டருடன் (Sodio malonic ester) மெத்திலீன் அயோடைடு வினைப்பட்டால் குளூட்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$2[CH(COOC_2H_5)_2]Na^+ + CH_2I_2 \rightarrow 2NaI + CH_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2$$

$$\xrightarrow[\text{(ii) HCl}]{\text{(i) KOH}} CH_2[CH(COOH)_2]_2 \xrightarrow{150^\circ - 200^\circ} COOH(CH_2)COOH + 2CO_2$$

3. மலோனிக் அமிலத்துடன், ஃபார்மால்டிஹைடு, இரு ஈதைல் அமீன் (diethyl amine) உடனிருக்கையில், குறுகி குளூட்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$(C_2H_5OOC)_2CH_2 + \overset{\overset{CH_2}{\|}}{O} + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{ஆவியின் கொதிப்பு}]{(C_2H_5)_2NH}$$

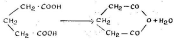
$$(C_2H_5OOC)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)_2$$

இந்த நாற்கார்பாக்சிலிக் எஸ்ட்டரை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் ஆவியின் கொதிப்புக்கு உள்ளாக்கினல் குளூட்டாரிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$(C_2H_5OOC)_2CH.CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl} COOH(CH_2)_3COOH$$

இயல்புகள்: குளூட்டாரிக் அமிலம் ஒரு படிக வடிவத் திடப் பொருளாகும். உருகுநிலை 97°.

அசெட்டிக் நீரிலி அல்லது தயோனைல் குளோரைடுடன் குளூட்டாரிக் அமிலத்தைச் சூடாக்கினால், குளூட்டாரிக் நீரிலி (glutaric anhydride) கிடைக்கிறது.



குளூட்டாரிக் நீரிலி

சக்சினிக் அமிலமும், குளூட்டாரிக் அமிலமும் எளிதில் தம்முடைய வளைய நீரிலியைக் கொடுக்கின்றன; மற்றை இருகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் இயல்புகளினின்றும் இது வேறுபட்டது.

அடிப்பிக் அமிலம் (Adipic acid)

$COOH\cdot(CH_2)_4\cdot COOH$

ஹெக்சேன் ஈர் ஆயிக் அமிலம் (Hexane dioic acid): இது முதலில் கொழுப்புகளை ஆக்சிஜனேற்றுவதால் பெறப்பட்டது. லத்தீன் மொழியில் அடிப்ஸ் - adeps என்றால் கொழுப்பு என்று பொருள். எனவே இவ்வமிலத்திற்கு இவ்வாறு பெயர் ஏற்பட்டது.

சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டர், எத்திலீன் புரோமைடு ஆகிய இரண்டிலிருந்து அடிப்பிக் அமிலத்தைப் பெறலாம். (பார்க்க: மலோனிக் எஸ்ட்டர் தொகுப்பு முறைப் பயன்கள்.)

$$[(C_2H_5O_2C)_2CH]^-Na^+ + BrCH_2\cdot CH_2Br + Na^+[CH(CO_2C_2H_5)_2]^-$$

சோடியோ மலோனிக்
எஸ்ட்டர்

$$\downarrow$$

$$(C_2H_5O_2C)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\downarrow \text{ i KOH; ii KCl}$$

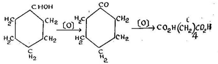
$$(HO_2C)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CO_2H)_2$$

$$\downarrow 150-200^\circ$$

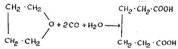
$$HO_2OC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

அடிபிக் அமிலம்

2. தொழில் முறையில், வளைய ஹெக்சனோலை (cyclo hexanol) அடர்நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் இது கிடைக் கிறது.



3. நால்ஹைட்ரோ ஃப்யூரான் (tetrahydro furan), கரி ஓராக்சைடு, நீர் ஆகியவற்றின் இடையே நடைபெறும் வினையால் இதைப் பெறலாம். இது வணிகத்துறைத் தயாரிப்புக்கு மிகச் சிறந்த தொன்றாகும்.



இயல்புகள் : அடிப்பிக் அமிலம் ஒரு படிக வடிவத் திடப்பொரு ளாகும். உருகுநிலை 150°.

அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சூடாக்கினால் இது ஒரு நெட்டுவசப் பலபடி நீரிலியைக் (linear polyhydric anhydride) கொடுக்கிறது.

$$CO_2H.(CH_2)_4.COOH + COOH.(CH_2)_4COOH + ... \longrightarrow$$

$$CO_2H(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\right]_n-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4.COOH$$

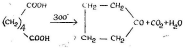
இப் பலபடி நீரிலியைக் குறைந்த அழுத்தத்தில் (reduced pressure) காய்ச்சி எடுக்கும்பொழுது (distilled), ஒருபடி அடிப்பிக் நீரிலி

(monomeric adipic anhydride) $(CH_2)_4\left\langle \genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO} \right\rangle O$ கிடைக்கிறது;

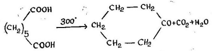
இந்த ஒருபடி நீரிலியைச் சூடாக்கினால் எளிதில் பலபடியாகிறது.

$COOH.(CH_2)_n.COOH$ என்ற 'வாய்பாடுள்ள எல்லா இருகார் பாக்சிலிக் அமிலங்களும், அடிப்பிக் அமிலம் போன்றே செய்யப்படு கின்றன.

எனினும் அடிப்பிக், பிமெலிக் (pimelic) அமிலங்கள் அசெட்டிக் நீரிலியுடன் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது ஏற்படும் பொருளை 300°-ல் வாலை வடிக்கும்பொழுது ஒரு வளைய கீட்டோன் (cyclic ketone) உண்டாகிறது.



வளைய பென்ட்டனோன்
(Cyclo pentanone)



வளைய ஹெக்சனோன்
(Cyclo hexanone)

அடிப்பிக் அமிலம், சில பிளாஸ்ட்டிக்குகளான பிசின்கள் (resins) (பல் எஸ்ட்டர்கள்—polyesters) உற்பத்தி செய்யப் பயன்படுகிறது. இது நைலான் உற்பத்தியில் ஓர் இடைப்பொருளாகப் பயன்படுகிறது.

பிமெலிக் அமிலம் (Pimelic acid)

$HOOC.(CH_2)_5.COOH$

ஹெப்டேன் ஈர் ஆயிக் அமிலம் (Heptane dioic acid) உருகு நிலை 104°: இதுவும் ஆதியில் கொழுப்புப் பொருளை ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதிலிருந்து பெறப்பட்டது. கிரேக்க மொழியில் பிமெலி (pimele) என்றால் கொழுப்பு என்பதால் இது இப்பெயர் பெற்றது. இதை ஐம் மெதீதிலீன் சயனைடை (penta methylene cyanide) நீராற் பகுப் பதன்மூலம் பெறலாம்.

$$CN.(CH_2)_5CN \xrightarrow{HOH} COOH.(CH_2)_5.COOH$$

இதை மலோனிக் எஸ்ட்டர் தொகுப்பு முறையிலும் பெறலாம்.

சுபேரிக் அமிலம் (Suberic acid)

$COOH.(CH_2)_6.COOH$

ஆக்ட்டேன் ஈர்ஆயிக் அமிலம் (Octane dioic acid) உருகுநிலை 144°: இது தொழில்துறையில் தக்கையை (cork), அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தின்மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதால் உண்டாக்கப்படுகிறது. (இலத்தீன் suber - கார்க்; எனவே, இதற்கு இவ்வாறு பெயர் ஏற்பட்டது.)

இது பொட்டாசியம் ஈதைல் குளூட்டாரேட்டை மின்னாற் பகுப்பதன் மூலமும் பெறலாம்.

அஜெலேயிக் அமிலம் (Azelaic acid)

$COOH.(CH_2)_7.COOH$

நோனேன் ஈர்க் அமிலம் (Nonane dioic acid) உருகுநிலை 107°C: இது மலோனிக் எஸ்ட்டரும், ஐம்மெத்திலீன் புரோமைடும் வினைப்படும் தொகுப்புமுறையில் உண்டாக்கப்படுகிறது. ஆமணக் கெண்ணெயை, ஆல்கஹால் கலந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் ஆவி மீளக் கொதிக்கவைத்துப் பின் கந்தக அமிலத்தால் அமிலம் ஊட்டப்பட்டு உண்டாக்கப்படுகிறது. இதன்மூலம் ஏற்படும் ரிசினோலியிக் அமிலத்தைப் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின்மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதால் இது உண்டாகிறது.

$$CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH_2.CH=CH(CH_2)_7.COOH \xrightarrow{[O]} COOH(CH_2)_7.COOH$$

அஜெலேயிக் அமிலம் தொழில்துறையில் ஒலியிக் அமிலத்தை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தின்மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றுவதால் பெறப்படுகிறது.

செபேசிக் அமிலம் (Sebacic acid)

$COOH.(CH_2)_8.COOH$

டெக்கேன் ஈர் ஆயிக் அமிலம் (Decane dioic acid) உருகுநிலை 133°: தொழில்துறையில் ஆமணக்கெண்ணெயை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் சூடுபடுத்துவதனுல் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH_2.CH=CH.(CH_2)_7.COONa \xrightarrow{NaOH} COONa.(CH_2)_8.COONa + C_6H_{13}.CHOHCH_3$$

வளைய நீரிலிகளும், வளையக் கீட்டோன்களும் எளிதில் உண்டாகும் முறையை அடிப்படையாகக் கொண்டு பிளாங்க் (Blanc, 1905) ஒரு

முறைமையை (Blanc's rule) வெளியிட்டார். இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சூடாக்கிப் பின் 300°C வெப்ப நிலையில் வாலைவடிக்கும்பொழுது (அல்லது நேரடியாக 300°C-யில் வாலை வடிக்கும்பொழுது) இவை வளைய நீரிலியையோ, வளையக் கீட்டோன் களையோ கொடுக்கின்றன; இவை இந்த இரண்டு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளும் இருக்கும் இடத்தைப் பொறுத்தது. 1 : 4, 1 : 5 இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் வளையநீரிலியையும், 1 : 6, 1 : 7 இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் வளையக் கீட்டோன்களையும் கொடுக்கின்றன. இதுவே பிளாங்க் முறைமையாகும். இந்த முறைமையைப் பின்பற்றி ஒரு வளையச்சேர்மத்தின் வளையத்திலுள்ள கரியணுக்களின் எண்ணிக்கையை அறியலாம். முதலில் வளையத்தில் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பை நுழைக்க வேண்டும்; பின்பு பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின் மூலம் இதை இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலமாக மாற்றவேண்டும். அடுத்து இந்த அமிலத்தை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் வாலை வடிக்கவேண்டும். இதனால் உண்டாவது அமில நீரிலியாயின் இந்த அமிலம் 1 : 4 அல்லது 1 : 5 அமிலமாக இருத்தல்வேண்டும்; இது வளையக் கீட்டோனாக இருப்பின் 1 : 6, அல்லது 1 : 7 அமிலமாக இருத்தல்வேண்டும்; வேறு மாற்றம் ஏற்படவில்லை எனின் 1 : 8 அல்லது அதற்கும் மேற்பட்ட அமிலமாக இருத்தல்வேண்டும். இயற்கையில் கிடைக்கும் வளையச் சேர்மங்கள் ஐந்து அல்லது ஆறு அணுக்களைக்கொண்ட வளையங்களாக இருப்பதால் அமில நீரிலி உண்டானால் அப்பொருளில் ஐந்து அணுவளையம் இருப்ப தாகவும், வளையக்கீட்டோன் உண்டானால் ஆறு அணுவளையம் இருப்ப தாகவும் முடிவுக்கு வரலாம்.

மலோனிக் எஸ்ட்டர் (Malonic ester): இது மலோனிக் அமிலத்தின் இரட்டை ஈத்தைல் எஸ்ட்டர் (diethyl ester) ஆகும்.

$$\left[CH_2 \begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \right]$$

. இதன் முழுப்பெயர் இரு ஈத்தைல் மலோனேட் (diethyl malonate). எனினும் பொதுவாக மலோனிக் எஸ்ட்டர் என்று இது கூறப்படுகிறது. இது ஒரு முக்கியமான வினைப் பொருளாகும்.

தயாரிக்கும் முறை : பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்டை (potassium cyano acetate) எத்தனலில் கரைத்த பிறகு, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கவேண்டும். பிறகு இக் கலவையைக் கொதிநீர்த் தொட்டியின்மேல் (water bath) வைத்துச் சூடாக்கினால், மலோனிக் எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது.

$$NC.CH_2.COOK + 2C_2H_5OH + 2HCl \rightarrow$$
$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + KCl + NH_4Cl$$

(50 கிராம்) குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தை (chloro-acetic acid), (100 கிராம்) தண்ணீரில் கரைத்துக் கொள்ளவேண்டும். இதைப் பொட்டாசியம் கார்பனேட்மூலம் முறிப்பதால் பொட்டாசியம் குளோரோ அசெட்டேட் (potassium chloro acetate) உண்டாகிறது.

$$CH_2Cl.COOH \xrightarrow{K_2CO_3} CH_2Cl.COOK$$

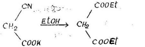
(50 கிராம்) பொட்டாசியம் சயனேடு கொண்ட கரைசலை இதனுடன் ஊற்றி இதை ஒரு தகழியில் மணல் தொட்டியில் வைத்து 135° வெப்ப நிலையில் வறட்சியடையும்வரை வெதுப்பவேண்டும்.

$$CH_2Cl.COOK + KCN \rightarrow CH_2CN.COOK + KCl$$

பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்

இதனால் பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட் (potassium cyano acetate) உண்டாகிறது.

இந்தப் பொட்டாசியம் சயனோ அசெட்டேட்டைப் பொட்டாசியம் குளோரைடு கலவையை ஒரு குடுவையில் இட்டு (100 மி.லி) தனி ஆல்கஹாலும் (80 மி.லி) அடர்கந்தக அமிலமும் கலந்த கலவையுடன் ஒரு வெந்நீர்த் தொட்டியில் 2–3 மணி நேரம் ஆவிமீளக் கொதிக்க வைக்கவேண்டும். ஈதைல் மலோனேட் உண்டாகிறது.



ஈதைல் மலோனேட்

இவ்வாறு கிடைக்கும் கலவையைக் குளிரவைத்துப் பின் தண்ணீரில் கலந்து ஈதருடன் குலுக்க வேண்டும். ஈதர் பகுதியைப் பிரித்தெடுத்து உலர்த்தி வாலைவடித்தல் வேண்டும். 195°—200° வரை வடியும் பகுதியில் சுத்தமான மலோனிக் எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது.

இயல்புகள் : மலோனிக் எஸ்ட்டர் ஓர் இனிமையான மணம் கொண்ட நீர்மமாகும். இதன் கொதிநிலை 199°C; நீரில் சிறிதளவு கரையக்கூடியது.

மலோனிக் எஸ்ட்டர் ஒரு தொகுப்புமுறை வினைப்பொருளாகுந் தன்மை (synthetic reagent) பின் கண்ட இரு வேதி இயல்புகளை அடிப்படையாகக் கொண்டிருக்கிறது.

(1) சோடியம் ஈதாக்சைடுடன் (Sodium ethoxide) இது சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டரைக் (Sodio malonic ester) கொடுக்கிறது. சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டர் வினைமிக்க ஹாலோஜென் (reactive halogen) அணுவைக் கொண்ட சேர்மங்களுடன் (எ-டு.: அல்க்கைல் ஹாலைடுகள், அமிலக் குளோரைடுகள், ஹாலோஜென் பதிலியிட்ட எஸ்ட்டர்கள்) வினைப்படுகிறது. இந்த சோடியம் உப்பின் நேர் அயனி உடனிசைவுக் கலப்பு (resonance hybrid) கொண்டதாக இருக்கலாம்; பின் இது ஹாலோஜென் வினைப்பொருள்களுடன் வினைப்படும்பொழுது, நுழைகின்ற தொகுதி (entering radical) கரி அணுவுடன் இணைகிறது.

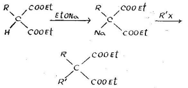
$$C_2H_5O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5O-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{C_2H_5ONa} \left[C_2H_5O-\overset{\overset{\displaystyle O^-}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5\right]\overset{+}{Na} \longleftrightarrow$$

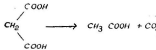
$$\left[C_2H_5O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\bar{C}H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5\right]\overset{+}{Na} \xrightarrow{RX}$$

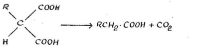
$$C_2H_5O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CHR-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5+NaX$$

இம் முறையால், மலோனிக் எஸ்ட்டரின் இரு பதிலியுள்ளிட்ட சார்பு பொருளைப் (disubstituted derivative) பெறலாம்.



(2) மலோனிக் அமிலமும், அதன் வழிப்பொருள்களும், இவற்றின் உருகுநிலைக்குமேல் சூடாக்கும்பொழுது கரியீராக்சைடை வெளியேற்றி, அசெட்டிக் அமிலத்தை அல்லது அதன் வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது.





சில சமயங்களில், மலோனிக் எஸ்டருக்குப் பதிலாக ஈதைல் சயனோ அசெட்டேட்டு, பல சேர்க்கைப் பொருளீட்டப் பயன்படுகிறது.

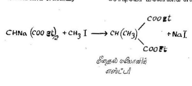
மலோனிக் எஸ்டரின் தொகுப்புப் பயன்கள் (Synthetic uses of malonic ester): மலோனிக் எஸ்டர் வினைமிக்க (reactive) மெத்திலீன் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கிறது. இந்த மெத்திலீன் தொகுதியில் உள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும், ஒன்றன்பின் ஒன்றாக சோடியம் அணுவால் (சோடியம் ஈதாக்சைடுடன் வினைப்படுத்தி) இடம் பெயர்க்கலாம். இது முன்பே குறிப்பிடப் பட்டுள்ளது.

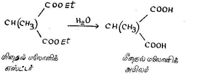
பல முக்கியமான கரிமச் சேர்மங்கள், மலோனிக் எஸ்டரிலிருந்து தொகுப்புமுறையால் பெறப்படுகின்றன. அவைகளைக் காண்போம்.

1. பதிலியிட்ட மலோனிக் அமிலங்கள் (Substituted malonic acids): சோடியோ மலோனிக் எஸ்டருடன், அல்க்கைல் ஹாலைடை வினைப்படுத்தி, அல்க்கைல் பதிலியிட்ட மலோனிக் எஸ்டரைப் பெறலாம். இந்த எஸ்டரை நீராற் பகுத்தால் அல்க்கைல் பதிலியிட்ட மலோனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

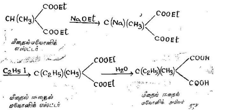
$$CH_2(COOEt)_2 + NaOEt \rightarrow CHNa(COOEt)_2 + EtOH$$

மலோனிக் எஸ்டர் — சோடியோ மலோனிக் எஸ்டர்





மீதைல் மலோனிக் எஸ்ட்டரில் உள்ள மெத்திலீன் தொகுதியின் இரண்டாவது ஹைட்ரஜனை மற்றோர் அல்க்கைல் தொகுதியால் இடம் பெயர்த்து, இரு அல்க்கைல் பதிலியிட்ட மலோனிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.



எனவே, $RCH(COOH)_2$ $RR'C(COOH)_2$ என்னும் இருவகைப்பட்ட மலோனிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

2. கொழுப்பு அமிலங்களைப் (fatty acids) பெறல்

(i) புரோப்பியானிக் அமிலம் (Propionic acid): இது, 'மலோனிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து' பின்வருமாறு பெறப்படுகிறது.

$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CHNa(COOEt)_2 \xrightarrow{CH_3I}$$

$$CH(CH_3)(COOEt)_2 \xrightarrow{H_2O} CHCH_3(COOH)_2 \xrightarrow{150-200°C}$$

$$CH_3CH_2COOH$$

புரோப்பியானிக் அமிலம்

(ii) n-வேலரிக் அமிலம் (n-Valeric acid) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH$: இந்தத் தொகுப்புமுறையைச் செயல் படுத்துவது வருமாறு. எந்த அமிலம் தேவையோ அதனுடைய வடிவ

வாய்பாட்டை எழுதிக் கொள்கிறோம். இதனின்றும் அசெட்டிக் அமில வடிவப் பகுதியைக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும். எஞ்சியுள்ள பகுதியில் உள்ள அல்க்கைல் தொகுதி எது என அறியலாம். இந்த அல்க்கைல் தொகுதியை சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டரில் புகுத்த வேண்டும். இவ்வாறு (பதிலியிடப்பட்ட எஸ்ட்டரை, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன்) ஹைட்ராக்சைடு ஆவியினைக் கொதிக்க வைத்துப் பின் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை இட்டு, உரிய அமிலத்தை உண்டாக்க வேண்டும். இந்த அமிலம் படியும்; இதைப் பிரித்தெடுத்துப் பின் உலர்த்தி அதனுடைய உருகுநிலைக்குச் சிறிது உயர்ந்த வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்த வேண்டும்.

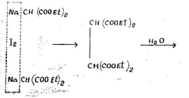
$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CHNa(COOEt)_2 \xrightarrow{C_3H_7Br}$$

$$C_3H_7 \cdot CH(COOEt)_2 \xrightarrow{KOH} C_3H_7 \cdot CH(COOK)_2 \xrightarrow{HCl}$$

$$C_3H_7CH(COOH)_2 \xrightarrow{150-200^\circ} \underset{n\text{-வேலெரிக் அமிலம்}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH}$$

(iii) இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் பெறல்

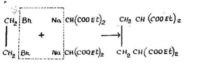
1. சக்சினிக் அமிலம்: அயோடினுடன் சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டரை வினைப்படுத்துதலால் நாற்கார்பாக்சிலிக் எஸ்ட்டர் (**tetra-carboxylic ester**) உண்டாகிறது. இதனை நீராற் பகுத்துப் பின் சூடாக்கிலால் சக்சினிக் அமிலம் கிடைக்கும்.



$$\begin{array}{l} CH(COOH)_2 \\ | \\ CH(COOH)_2 \end{array} \xrightarrow[\text{Heat}]{\text{(சூடாக்கல்)}} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 2CO_2$$

(2) அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களை (higher dicarboxylic acids), சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டரை ஹாலோஜன் அணுக்கள் கரியணுத் தொடரின் இறுதியில் அமைந்த அல்க்கைலீன் இரு ஹாலைடுகளுடன் (alkylene dihalides) வினைப்படுத்திப் பெறலாம்.

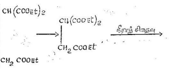
(எ-டு) அடிப்பிக் அமிலம் : $CO_2H.CH_2$ | $CH_2.CH_2$ | CH_2CO_2H



$$\xrightarrow{HOH} \begin{matrix} CH_2.CH(COOH)_2 \\ | \\ CH_2.CH(COOH)_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{சூடு படுத்தல்}} \begin{matrix} CH_2.CH_2COOH \\ | \\ CH_2.CH_2COOH \end{matrix}$$

அடிப்பிக் அமிலம்

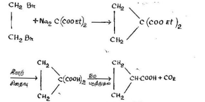
(3) இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களை, சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டரை குளோரோ ஈதைல் அசெட்டேட்டு (chloro ethyl acetate) போன்ற குளோரின் பதிலியிட்ட எஸ்ட்டர்களுடன் வினைப்படுத்தியும் பெறலாம்.



$$\begin{matrix} CH(COOH)_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} \xrightarrow{\text{சூடு படுத்தல்}} \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + CO_2$$

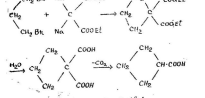
சக்சினிக் அமிலம்

(iv) வளைய கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் : இரட்டைச் சோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டர் (disodio malonic ester), நேர் தொடர் இரட்டை ஹாலைடுகளுடன் (straight chain dihalides) வினைப்பட்டு வளைய அமிலங்களைக் கொடுக்கிறது.



மும்மெத்திலீன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

இதைப் போலவே, மும்மெத்திலீன் இருபுரோமைடு, இருசோடியோ மலோனிக் எஸ்ட்டருடன் இணைந்து வளைய-பியூட்டேன் ஒருகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் (cyclo-butane monocarboxylic acid) கொடுக்கிறது.



வளைய பியூட்டேன் ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

(v) அடைபடாத அமிலங்களைப் பெறல்: மலோனிக் எஸ்ட்டர், ஆல்டிஹைடு ஆகியனவற்றிலிருந்து அடைபடாத (unsaturated) அமிலங்களைப் பெறலாம். (எ-டு) அசெட்டால்டிஹைடு மலோனிக் எஸ்ட்டர் ஆகியனவற்றிலிருந்து குரோட்டானிக் அமிலத்தைப் (crotonic acid) பின்வருமாறு பெறலாம். இவ் வினையில் பிரிடின் உடன் இருத்தல் வேண்டும்.

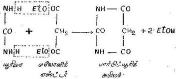
$$CH_3CHO + H_2C(COOEt)_2 \rightarrow CH_3-CH=C(COOEt)_2$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3-CH=C(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{\text{சூடாக்கல்}} CH_3-CH=CH.COOH$$

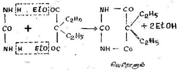
குரோட்டானிக் அமிலம்

இது நோவனேகெல் வினையின் (Knoevenagel reaction 1898) பாற்படும். ஓர் ஆல்டிஹைடும், வினைபுரி மெத்திலீன் தொகுதியுள்ள ஒரு சேர்மமும் ஒரு கரிமக் காரப்பொருள் உடனிருக்க வினைப்படுவதே இவ்வினை. இவ்வினையைப் பயன்படுத்தி α, β அடைபடாத அமிலங்களைப் பெறலாம். மேலே கண்டது இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். மலோனிக் எஸ்ட்டர் ஆல்டிஹைடுகளுடன் மட்டும் குறுகுகிறது.

(vi) **பார்பிட்யூரிக் அமிலம் அல்லது மலோனைல் யூரியா** (Barbituric acid or malonyl urea): மலோனிக் எஸ்ட்டரை ஈதைல் ஆல்கஹாலில் கரைந்த யூரியாவுடன் ஆவிமீளக் கொதிக்க வைக்கும்பொழுது ஒரு வளைய யூரைடு (cyclic uride) பார்பிட்யூரிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



வெரோனால் அல்லது இரட்டை ஈதைல் மலோனைல் யூரியாவை (veronal or diethyl malonyl urea), யூரியாவுடன் இரு ஈதைல் மலோனிக் எஸ்ட்டருடரைச் சோடியம் ஈதாக்சைடு முன்னிலையில் வினைப்படுத்திப் பெறலாம்.



அடைபடாத இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் (Unsaturated dicarboxylic acids)

மிக எளிமையான அடைபடாத இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் (simplest unsaturated dicarboxylic acid) வாய்பாடு $CO_2H.CH=CH.COOH$. இவ்வாய்பாடு இரண்டு மாற்றுருக்களைக் குறிக்கின்றது. அவைகள் (1) மலியிக் அமிலம், (2) ஃபியுமாரிக் அமிலம் (fumaric acid). இவ்விரண்டு அமிலங்களும் ஒரே 'மூலக்கூறு

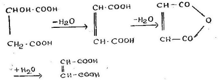
வாய்பாடு' கொண்டவை. ஆனால், இவை மாறுபட்ட உருவ அமைப்புகளைக் (spatial configuration) கொண்டிருக்கின்றன.

H−C−COOH	H−C−COOH
‖	‖
HOOC−C−H	H−C−COOH
ஃபியுமாரிக் அமிலம் (fumaric acid)	மலீயிக் அமிலம் (maleic acid)

இவ்வகை மாற்றியம் (isomerism) வடிவுருவ மாற்றியம் (Geometrical isomerism) எனப்படும்.

மலீயிக் அமிலம் (Maleic acid)

தயாரித்தல்: (1) மாலிக் அமிலத்தை (malic acid) 250° அளவில் சூடாக்கினால் மலீயிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

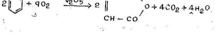


(2) புரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தை, காரக்கரைசலுடன் (aqueous alkali) சூடாக்கினால் மலீயிக் அமிலம் கிடைக்கும். (இத்துடன் சிறிதளவு ஃபியுமாரிக் அமிலமும் உண்டாகும்.)

$$\begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + KOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH{\cdot}COOH \\ \| \\ CH{\cdot}COOH \end{array} + KBr + H_2O$$

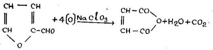
(3) தொழில்முறையில் மலீயிக் நீரிலி (maleic anhydride) பின்வருமாறு பெறப்படுகிறது.

(அ) பென்சீனைக் காற்றினால் (air) 410—430° வெப்பநிலையில் வனேடியம் ஐயாக்சைடை (vanadium pentoxide) வினை ஊக்கியாகக் கொண்டு, ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெறச்செய்து மலீயிக் நீரிலி பெறப் படுகிறது.

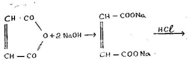


(ஆ) நாஃப்தலீனிலிருந்து (ப்)தாலிக் நீரிலியைப் பெறும்பொழுது இது துணைப்பொருளாகக் கிடைக்கிறது.

(இ) பர்ஃபியூராலை (furfural) சோடியம் குளோரேட்டால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம்பெறச் செய்தலால் இது கிடைக்கிறது.



இந்த மலீயிக் நீரிலியைக் காரத்துடன் சேர்த்துக் கொதிக்கச் செய்து, பின் அமிலம் சேர்த்தால் மலீயிக் அமிலம் கிடைக்கும்.



$$\begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{array}$$

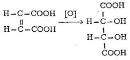
மலீயிக் அமிலம்

இயல்புகள் : இது ஒரு சேர்க்கைமுறைச் சேர்மமாகும் (synthetic compound). படிக வடிவத் திடப்பொருள் ; உருகுநிலை 130°C. நீரில் கரையக்கூடியது. இதைச் சூடுபடுத்தினுல் மலீயிக் நீரிலி கிடைக்கும். மலீயிக் அமிலத்தை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சூடாக்கினுல் மிகுந்த அளவில் மலீயிக் நீரிலி கிடைக்கிறது.

மலீயிக் அமிலம், வினையூக்கியின் மூலமோ, மின்பகுப்பின் மூலமோ ஆக்சிஜன் இறக்கமுறும்பொழுது சக்சினிக் அமிலமாக மாறுகிறது.

$$\begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{array} \xrightarrow{[H]} \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

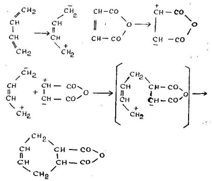
காரம் கலந்த விளாவிய பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைந்து இது சுழிவு உள்முறிந்த இடைநிலை டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் (mesotartaric acid) கொடுக்கிறது.



இதே வினைவை, இன்னும் சிறந்த விளைச்சல் தரும்வகையில் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுக்குப் பதிலாகப் . பொட்டாசியம் குளோரேட், ஆசுமியம் நாலாக்சைடு (osmium tetroxide) கலவையைக் கொண்டு ஏற்படுத்தலாம்.

இதை 150° வெப்பநிலையில் தொடர்ந்து வெப்பப்படுத்தினால் இது ஃபியூமாரிக் அமிலமாக மாறுகிறது.

இது டையெல்ஸ்-ஆல்டர் வினையைக் கொடுக்கிறது.



ஃபியூமாரிக் அமிலம் (Fumaric acid)

(i) மலீயிக் அமிலத்தைச் சிறிது நேரம் 150° வெப்பநிலைக்குச் சூடாக்க இது கிடைக்கிறது.

(ii) காரத்துடன் (alkali), புரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொதிக்கச் செய்தால் ஃபியூமாரிக் அமிலம் கிடைக்கும். (இத்துடன் மலீயிக் அமிலமும் உண்டாகும்.)

$$COOHCHBrCH_2COOH \xrightarrow{-HBr} COOH-CH=CH-COOH$$

(iii) **நோவனுகெல் வினைமூலம் பெறல் :** கிளைஆக்சிலிக் அமிலத்துடன் (glyoxylic acid) மலோனிக் அமிலத்தைப் பிரிடின் உடனிருக்க வினைப்படுத்தினால் ஃபியூமாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$COOH \cdot CHO + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{\text{பிரிடின்}} COOH \cdot CH=CH \cdot COOH + H_2O + CO_2$$

(iv) தொழில்முறையில் ஃபியூமாரிக் அமிலம், (a) மலீயிக் அமிலத்தை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் கொதிக்கச் செய்வதன்மூலம் பெறப்படுகிறது. (b) குளுகோச (அல்லது மற்றக் கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளைப்) புளிக்கச் செய்தும் (fermentation) இதைப் பெறலாம்.

இயல்புகள் : இயற்கையில் பல செடிகளில் ஃபியூமாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது ஒரு படிக வடிவத் திடப்பொருள்; உருகுநிலை 287°; சிறிதளவே நீரில் கரையக்கூடியது. இதனைச் சூடாக்கினால் இது தன்னுடைய நீரிலியைக் (ஃபியூமாரிக் நீரிலி) கொடுக்காது; ஆனால், மலீயிக் நீரிலியைக் கொடுக்கும்.

இதை ஆக்சிஜன் இறக்கத்திற்கு உட்படுத்தும்பொழுது இது சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

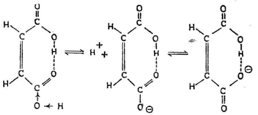
$$\begin{array}{l} HOOC-CH \\ \qquad\quad \| \\ \quad H-C-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

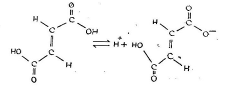
ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தின்மூலம் இது சுழிமாய் கலவை ± அமிலமாகிய DL - டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இங்கும் ஆசுமியம் நாலாக்சைடும், பொட்டாசியம் குளோரைட் கலவை DL டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஃபியூமாரிக், மலீயிக் அமிலங்களின் வினைகள் : இந்த இரு அமிலங்களும் பௌதிக இயல்புகளிலும், ஒரு சில வேதி இயல்புகளிலும் வேறுபடுகின்றன. காரணம் இவை இரண்டும் உருவ வச அமைப்பில் (configuration) வேறுபாடுற்றிருப்பதே. (பௌதிக இயல்புகள் முன்பே குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன.)

அமிலம்	உருகு நிலை °C	கொதிநிலை °C	செறிவு (அடர்த்தி)	கரைதிறன் 20°C	எரி வெப்பம் K.cal	பிரிகைநிலை மாறிலி (Dissociation constant)	
						K_1	K_2
மலீயிக்	130°	160	1·59	78·8	327	$1{\cdot}2\times10^{-2}$	$6{\cdot}0\times10^{-7}$
ஃபியூமாரிக்	287°	290	1·64	0·7	320	$9{\cdot}55\times10^{-4}$	$4{\cdot}2\times10^{-5}$

மலீயிக் அமிலம், ஃபியூமாரிக் அமிலத்தைவிட வலிவானது. இது இவற்றின் K_1, K_2-களின் மதிப்புகளிலிருந்து தெரியவரும். இரண்டு அமிலங்களின் அமைப்புகள் ஒன்ருகவே இருப்பதால் இவ்விரண்டு அமிலங்களும் சமவலிமையுடையனவாயிருத்தல் கூடும் என எதிர் பார்க்கலாம். எனினும் இவற்றின் வலிமை வேறுபட்டிருப்பதை ஹைட்ரஜன் இணைப்புமூலம் விளக்கலாம்.





மலீயிக் அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் இணைப்புக் காரணமாக, இதனின்றும் புரோட்டான் விடுபடுவதற்கு வசதி ஏற்படுகிறது;

ஃபியூமாரிக் அமிலத்தில் இவ்வசதி இல்லை. மேலும் மலீயிக் அமிலத்தின் நேர்அயனி (anion), ஹைட்ரஜன் இணைப்புமூலமாக உறுதிப்பாடை கிறது; ஆனால், ஃபியூமாரிக் அமில நேரயனி அவ்வாறில்லை. இதனால் மலீயிக் அமிலத்தின் இரண்டாவது அயனியாகல் எண், ஃபியூமாரிக் அமிலத்தினதைவிடக் குறைவாயிருப்பதற்கு இதன்மூலம் விளக்கம் கூறலாம்.

இவ்விரண்டு அமிலங்களும், இரண்டு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளைக் கொண்டிருப்பதால், இவை இரண்டுவகையான (two series) உப்புகளையும், எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கின்றன.

ரசக்கட்டால் (sodium amalgam) ஆக்சிஜன் இறக்கம்செய்தால், இவ்விரண்டு அமிலங்களும் சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.

$$HOOC-CH=CH-COOH+H_2 \rightarrow HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

சக்சினிக் அமிலம்

சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் 100° வெப்பநிலையில் சூடாக்கினால், இவ்விரண்டு அமிலங்களும் மாலிக் அமிலத்தைக் (Malic acid) கொடுக்கின்றன.

$$HOOC-CH=CH-COOH+H_2O \rightarrow HOOC-CHOH-CH_2-COOH$$

மாலிக் அமிலம்

ஃபியூமாரிக், மாலிக் அமிலங்கள் இரண்டுமே புரோமின் ஏற்றத்திற் குட்பட்டு (bromination) இருபுரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தைக் (dibromo succinic acid) கொடுக்கின்றன; ஃபியூமாரிக் அமிலம் சுழிவு உள்முறிந்த அமிலத்தையும் (meso acid), மலீயிக் அமிலம் சுழிமாய் கலவை அமிலத்தையும் (DL acid) கொடுக்கின்றன.

$$COOH-CH=CH-COOH+Br_2 \rightarrow$$
$$COOH-CHBr-CHBr-COOH$$

இருபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுடன், ஃபியூமாரிக் அமிலம் சுழிமாய் கலவை (DL) டார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும் (racemic tartaric acid), மலீயிக் அமிலம், சுழிவு உள்முறிந்த டார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும் (meso tartaric acid) கொடுக்கின்றன.

ஃபியூமாரிக் அமிலம், மலீயிக் அமிலத்தைவிட அதிக உறுதிப்பாடு நிறைந்தது. மலீயிக் அமிலம், அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சூடாக்கும் பொழுது, மலீயிக் நீரிலியைக் கொடுக்கிறது; ஆனால், ஃபியூமாரிக் அமிலம் அதனுடைய நீரிலியைக் கொடுப்பதில்லை; மாறாக 230° வெப்ப நிலையில் மலீயிக் நீரிலியைக் கொடுக்கிறது.

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம், சென்னை.

1970 ஜனவரிவரை வெளியிட்டுள்ள நூல்கள்

பொருளாதாரம்

			ரூ.	பை.
*1.	பொருளாதாரம்–I	சி. வேலாயுதம்	6	50
*1-A.	,, II	,,	9	00
*2.	சோவியத் பொருளாதார வளர்ச்சி	டாக்டர் எம். ஜே. கே. தவராஜ்	4	25
*3.	அமெரிக்கப் பொருளாதாரம்	,,	4	50
*4.	பொருளாதாரச் சிந்தனை வரலாறு	சோணசலம்	7	00
*5.	பன்னாட்டு வாணிபம்	மு. ஆரோக்கியசாமி	6	00
6.	புதுமைப் பொருளாதாரக் கூறுகள்	திருமதி ஆர். தாமரஜாட்சி	12	00
7.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்–I	தி. சி. மோகன்	12	00
8.	,, ,, II	எம். ஏ. ஆபூர்வசாமி, பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன்	10	75
9.	பொருளாதாரக் கோட்பாடு வளர்ந்த வரலாறு	க. முத்தையன்	7	00
*10.	பணவியலும் பாங்கியலும்—I	சி. வேலாயுதம்	6	75
*11.	,, II	,,	11	50
*12.	நவீன பாங்கு இயல்	க. வெற்றிவேல்	7	50
*13.	இந்தியச் செலாவணியும் பாங்கு முறையும்	பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன்	5	50
*14.	அரசாங்க நிதி இயல்	அர. சேஷாசலம்	4	75
15.	இந்தியப் பொருளியல்—I	எம். பாலசுப்பிரமணியன்	10	00

* மூலநூல் (Original Book)

பொருளாதாரம்—(தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை.
16.	இந்தியப் பொருளியல்—II	எம். லூர்துநாதன்	4	25
17.	நமது பொருளாதாரப் பிரச்சினை—I	சி. சுந்தரராஜன்	10	75
18.	,, ,, II	எஸ். குழந்தைநாதன்	10	50
19.	இங்கிலாந்தின் பொருளாதார வரலாறு—I	கீ. சீ. இராமசாமி	6	00
20.	,, ,, II	,,	6	00
21.	அமெரிக்காவின் நவீன பொருளாதார வளர்ச்சி	தி. சி. மோகன்	5	00
22.	அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—I	மு. க. சுப்பிரமணியம்	11	00
23.	,, ,, II	பி. வி. சீனிவாசன்	6	00
24.	,, ,, III	,,	6	50
25.	அரசாங்க நிதியியலின் பொருளாதாரம்—I	மா. குமாரசாமி	10	00
26.	,, ,, II	அர. சேஷாசலம்	9	50
27.	இந்தியாவின் பொருளாதார வளர்ச்சி—I	தே. வேலப்பன்	10	00
28.	,, ,, II	ஜி. சிதம்பரம்	8	00
29.	பணம்—சிறு விளக்கம்	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	10	00
30.	வணிக இயலின் தத்துவங்கள்	கு. ஆளுடையபிள்ளை	9	50
31.	பத்தொன்பதாம் நூற்றுண்டில் கிரேட் பிரிட்டனில் தொழில்-வாணிகப் புரட்சி	ரு. ரா. கருப்பண்ணன்	11	00
32.	பென்ஹாம் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	11	00
33.	,, ,, II	எஸ். குழந்தைநாதன்	7	00
34.	வரவு செலவுத் திட்டம்	ஆர். ரங்காச்சாரி	6	00
35.	பன்னாட்டுப் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	7	50
36.	,, ,, II	கே. எஸ். இராமசாமி	9	00
37.	பொருளாதார ஆய்வு நூல்—I	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	7	75
38.	,, ,, II	,,	7	00

39.	வளர்ச்சியுருத் நாடுகளின் அரசாங்க நிதியியல்	க. வெற்றிவேல்	4	25
40.	வளர்ச்சி குறைந்த நாடுகளின் முதலாக்கம் பற்றிய சிக்கல்கள்	மா. குமாரசாமி	5	50
41.	1939முதல் இந்தியாவில் பணவீக்க விலைப் போக்குகள்	சி. சுந்தரராஜன்	7	50
42.	பொருளாதார வளர்ச்சிபற்றிய கட்டுரைகள்	எம். கே. சுப்பிரமணியம்	7	75
43.	இந்தியப் பொருளாதார வரலாறு (1857–1956)—I	ம. திருநாவுக்கரசு	7	00
44.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்	பு. வி. சீனிவாசன்	6	25

வரலாறு

*45.	பிரிட்டன் வரலாறு—I	கி. ர. அனுமந்தன்	4	50
*46.	,, ,, II	,,	3	50
*47.	,, ,, III	,,	7	25
*48.	ஐரோப்பிய வரலாறு—I	டி. வி. சொக்கப்பா	4	50
49.	ஐரோப்பா—கடந்த ஐந்து நூற்றுண்டுகாலச் சரித்திரம்	வை. விருத்தகிரீசன்	15	00
50.	இங்கிலாந்து வரலாறு—I	இரா. அண்ணாமலை	13	00
51.	,, ,, II	பா. மாணிக்கவேலு	13	00
52.	,, ,, III	என். ஜே. ராஜகோபால்	8	00
53.	,, ,, IV	,,	8	00
54.	இங்கிலாந்தின் வரலாறு—I	க. த. திருநாவுக்கரசு	15	00
55.	,, ,, II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா	8	00
56.	,, ,, III	,,	5	00

* மூலநூல் (Original Book)

வரலாறு—(தொடர்ச்சி)

				ரூ.	பை.
57.	இந்தியாவின் சிறப்பு வரலாறு—I	...	தி. வெ. குப்புசாமி ...	7	50
58.	„ „ II	...	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப் ...	9	00
59.	„ „ III	...	அ. பாண்டுரங்கன் ...	11	00
60.	கிரேக்கநாட்டு வரலாறு—I	...	சைமன் ஐ. எஸ். பாக்கியநாதன் ...	7	50
61.	„ „ II	...	„ ...	7	00
62.	„ „ III	...	பி. இராமாநுஜம் தேவதாஸ் ...	7	75
63.	ஆக்ஸ்ஃபோர்டின் இந்திய வரலாறு—I	...	தி. வெ. குப்புசாமி ...	8	25
64.	„ „ II	...	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப் ...	7	50
65.	„ „ III	...	க. த. திருநாவுக்கரசு ...	10	50
66.	முகலாயப் பேரரசு—I	...	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப், எம். எக்ஸ். மிராண்டா...	7	50
67.	„ II	...	எம். எக்ஸ். மிராண்டா, பா. மாணிக்கவேலு ...	7	75
68.	ஆங்கில அரசியலமைப்பின் வரலாறு—I	...	வை. விருத்தகிரீசன் ...	7	50
69.	„ II	...	வை. விருத்தகிரீசன், இரா. அண்ணாமலை ...	6	75
70.	„ III	...	இரா. அண்ணாமலை, பா. மாணிக்கவேலு ...	6	50
71.	„ IV	...	பா. மாணிக்கவேலு ...	7	00
72.	ஆங்கிலேயரின் சமுதாய வரலாறு—I	...	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன் ...	6	50
73.	„ II	...	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன், இர. ஆலாலசுந்தரம் ...	6	75
74.	„ III	...	ஆர். ஆலாலசுந்தரம் ...	6	50
75.	இந்தியாவில் முகலாயரின் ஆட்சி—I	...	பா. மாணிக்கவேலு ...	5	00
76.	„ II	...	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப் ...	6	00

அரசியல்

*77.	அரசியல் அமைப்புகள்	...	ஜே. இராமச்சந்திரன் ...	4	62
78.	அரசாங்கத்தின் வரலாறு	...	மோ. கிளாரன்சு, டி. டி. பெலிக்ஸ் ...	7	50

79.	இந்திய அரசியலமைப்பு	வீ. கண்ணையா	4	75
80.	அரசியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	டி. செல்லப்பா	8	50
81.	தற்கால அரசியல் அமைப்புகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	8	50
82.	பன்னாட்டு அரசியல்—I	திருமதி நூர்ஜஹான் பாவா	16	00
83.	,, ,, II	,,	13	25
84.	பொதுத்துறை ஆட்சி இயல்—I	வீ. கண்ணையா	9	00
85.	,, ,, II	அ. ஜெகதீசன்	7	25
86.	பொதுத்துறை ஆட்சியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	வீ. கண்ணையா	7	50
87.	,, ,, II	டி. செல்லப்பா	7	50
88.	இந்திய அரசியலமைப்புத் திட்டம்	தி. வெ. குப்புசாமி, எஸ். சுப்பிரமணியன்	9	25
89.	இந்திய ஆட்சி அமைப்புமுறை வளர்ச்சி—I	வீ. கண்ணையா	6	25
90.	,, ,, II	வீ. கண்ணையா, கி. ர. அனுமந்தன்	5	75
91.	,, ,, III	கி. ர. அனுமந்தன்	7	25
*92.	மக்கள் ஆட்சி	க. சந்தானம்	4	25
93.	1919 முதல் சர்வதேச உறவுகளும் உலக அரசியலும்	என். ஜே. ராஜகோபால்	7	25
94.	சமூக, அரசியல் கொள்கையின் அடிப்படைகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	7	00
95.	அரசியலமைப்புச் சட்ட ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	பா. சூரியநாராயணன்	5	75
96.	,, ,, II	பா. சூரியநாராயணன், கி. ர. அனுமந்தன்	6	00
97.	,, ,, III	கி. ர. அனுமந்தன்	5	75

* மூலநூல் (Original Book)

உளவியல்

			ரூ.	பை.
98.	குழந்தை உளவியல்—I	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	8	00
99.	,, ,, II	,,	7	00
100.	உட்கவர் மனம்	சி. ந. வைத்தீஸ்வரன்	7	00
101.	இளையோர் உளவியல்—I	தி. இரா. அரங்கராசன்	12	00
102.	,, ,, II	,,	9	00
103.	சமூக உளவியல்	என். வேதமணி மானுவேல்	9	25
104.	பிறழ்நிலை உளவியல்	அ. ஃபெசென்ட் கிரீப்பர்ராஜ்	11	00
105.	பித்தரின் உள்ளம்	,,	3	00
*106.	குமர உள்ளம்	டாக்டர் மு. அறம்	6	25

தத்துவம்

107.	இந்து சமயத் தத்துவம்	ஞா. ராஜாபகதூர்	5	50
*108.	அறிவு ஆராய்ச்சி இயல்	ஆர். ராமானுஜாச்சாரி	3	50
*109.	மேலைநாட்டுத் தத்துவம்	ஆர். எஸ். தேசிகன்	3	50
110.	அத்துவித தத்துவம்	கோ. மோ. காந்தி	6	50
111.	ஆங்கிலேயப் பயன்வழிக் கொள்கையினர்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	5	50
112.	இந்தியத் தத்துவம்—I	வ. அ. தேவசேனபதி, பா. நா. சண்முகசுந்தரம்	3	50
113.	,, II	,,	6	00
114.	மெய்ப்பொருளியல்—ஓர் அறிமுகம்—I	சி. இராமலிங்கம்	6	00

அறவியல்

115.	அறவியல்—ஓர் அறிமுகம்	கோ. மோ. காந்தி	8	50

அளவையியல்

116.	அளவையியல்—தொடக்க நூல்	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	2	50

மானிடவியல்				
117.	மானிடவியல்	ம. சு. கோபாலகிருஷ்ணன்	4	75
118.	பண்பாட்டுக் கோலங்கள்	கி. பூ. சுப்பிரமணியம்	5	50
119.	இந்தியாவில் குடியானவர் வாழ்க்கை	எஸ். இலட்சுமி	3	50
சமூகவியல்				
120.	சமூகவியலின் அடிப்படைக் கோட்பாடுகள்	ஜே. நாராயணன்	10	50
புவியியல்				
121.	ஆசியா—I	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	9	50
122.	,, II	,,	8	75
123.	ஐரோப்பாக் கண்டத்தின் புவியியல்	ஏ. எஸ். நாராயணன்	8	50
*124.	தென்கிழக்கு ஆசியா	ஜி. கிருஷ்ணமூர்த்தி	8	50
*125.	வட அமெரிக்கா	குமாரி இரா. அலமேலு	8	25
*126.	தென் அமெரிக்கா	எம். என். பத்மநாபன்	9	00
*127.	தென் கண்டங்கள்—ஆஸ்திரேலியா	திருமதி எச். நியூமன்	4	00
*128.	,, —ஆஃப்ரிக்கா	எஸ். முத்துக்கிருஷ்ணக் கரையாளர்	3	25
*129.	புவிப்புறவியல்—II	நா. அனந்தபத்மநாபன்	6	00
*130.	செய்முறைப் புவியியல்	சு. ஜெயச்சந்திரன்	9	00
*131.	மக்கட் பரப்பியல்	வி. எஸ். அனந்தபத்மநாபன்	6	25
*132.	சமுத்திரவியல்	கோ. இராமசாமி	6	50
133.	காலநிலை இயல்—I	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	10	00
134.	,, II	,,	5	00
*135.	காலநிலை இயல்	திருமதி இராதா	10	00
136.	வளியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	கோ. இராமசாமி	11	00
*137.	புவி அமைப்பு இயல்	சி. விஸ்வநாதன்	4	75

* மூலநூல் (Original Book)

புவியியல்—(தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை.
138.	பௌதிகப் புவியியலும் புவியமைப்பியலும்	... கோ. இராமசாமி	... 6	00
139.	சிஷோமின் வாணிகப் புவியியல்—I	... எஸ். மாணிக்கம்	... 9	50
140.	,, II	... எம். கார்த்திகேயன்	... 12	00
141.	,, III	... சி. எஸ். நரசிம்மன்	... 5	75

புள்ளியியல்

*142.	புள்ளியியல்—அறிமுகம்	... சு. வைத்தியநாதன்	... 10	00
143.	புள்ளியியல் முறைகள்—I	... கோ. சண்முகசுந்தரம்	... 10	00
144.	,, II	... கே. ஆர். இராஜகோபாலன்	... 14	00
145.	நம்மைச் சுற்றியுள்ள பேரண்டம்	... தி. வி. லட்சுமிநரசிம்மன்	... 6	50

உயர் கணிதம்

*146.	ஆயத்தொலை வடிவகணிதம்	... டி. கே. மாணிக்கவாசகம் பிள்ளை	... 12	50
*147.	வகை நுண்கணிதம்	... ,,	... 8	00
*148.	தொகை நுண்கணிதம்	... தி. கோவிந்தராசன்	... 9	00

விலங்கியல்

*149.	விலங்கியல்	... பெ. மா. அண்ணாமலை, இரா. முருகேசன்	... 12	00

பௌதிகவியல்

150.	ஒளி நூல்	... ச. சம்பத்து	... 10	00

விஞ்ஞானம்

*151.	வானவெளி வெற்றி	... டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	... 6	00
*152.	ரேடியோ	... ,, பி. திருஞானசம்பந்தம்	... 4	75
*153.	எக்ஸ்-கதிர்கள்	... பெ. நா. அப்புசாமி, ஜே. பி. மாணிக்கம்	... 4	50
*154.	பாம்புகள்	... பெ. மா. அண்ணாமலை	... 3	50

*155.	தாவரம்—வாழ்வும் வரலாறும்	... டாக்டர் கு. சீனிவாசன்	... 8	00
*156.	கரும்பு	... கு. பெரியசாமி	... 4	00
*157.	தாவரங்களின் வாழ்வியல்	... எஸ். சுந்தரம்	... 6	50
மருத்துவம்				
*158.	நீரிழிவு—க்ஷயரோகம்	... டாக்டர் ஜி. வேங்கடசாமி, டாக்டர் ஏ. கதிரேசன்	... 2	50
159.	மகப்பேறும் மாதர் நோயும்	... டாக்டர் (குமாரி) மணிமேகலை	... 8	25
*160.	பாக்டீரியா	... சு. சுந்தரம்	... 2	50
161.	புற்றுநோய்	... அ. கதிரேசன்	... 3	50
162.	உடலியங்கியல்—I	... டாக்டர்கள் ஜி. வேங்கடசாமி, டி. சரோஜினி, எஸ். கே. துரைராஜ், ஆர். சேது	... 6	75
163.	,, II	,,	... 5	50
164.	என்புருக்கி நோய்	... டாக்டர் அ. கதிரேசன்	... 7	25
பொறியியல்				
165.	நீங்களே உங்கள் வீட்டைக் கட்டலாம்	... கே. வி. கிருஷ்ணராஜ், சி. ஆர். சுப்பிரமணியம், ஆர். இராமசாமி, கே. வேணுகோபால்	... 8	50
கூட்டுறவு				
166.	உலகக் கூட்டுறவு இயக்கம்	... அ. வேல்மணி	... 5	50
சட்டம்				
*167.	குற்றவியல் சட்டம்	... எம். சண்முகசுப்பிரமணியம்	... 10	00
பொது நூல்கள்				
168.	மகாத்மா காந்தி	... சரஸ்வதி தங்கையன்	... 3	25

* மூலநூல் (Original Book)

பொது நூல்கள்—(தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை.
169.	விவசாயப் புரட்சி	... வி. கார்த்திகேயன்	... 8	00
*170.	சேமக் கை-நூல்	... ஆ. சுப்பிரமணியம்	... 2	50
*171.	முற்காலச் சோழர் கலையும் சிற்பமும்	... எஸ். ஆர். பாலசுப்பிரமணியம்	... 9	00
*172.	உணவும் ஊட்டமும்	... தி. வேங்கிடகிருஷ்ணய்யங்கார்	... 4	50

புகுமுக (P.U.C.) வகுப்புகளுக்குரியவை

*173.	உலக வரலாறு	... டி. ஆர். இராமச்சந்திரன்	... 4	00
*174.	பொருளாதாரம்	... ஜி. சிதம்பரம்	... 2	75
*175.	வணிகவியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	... கு. ஆளுடைய பிள்ளை	... 2	50
*176.	,, ,, II	... ,,	... 2	25
*177.	பௌதிகம்	... டாக்டர் பி. திருஞானசம்பந்தம், ஆர். நாகராஜன்	... 7	50
*178.	புகுமுக பௌதிகம்	... டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	... 5	75
*179.	புகுமுக வகுப்புக் கணிதம்—I	... கே. ராஜகோபாலன்	... 7	00
*180.	,, II	... ,,	... 3	00
*181.	புகுமுக வகுப்புக் கணித நூல்—I	... டி. கோவிந்தராஜன், முத்துசாமி	... 7	00
*182.	,, II	... ,, ,,	... 4	50
*183.	கணிதம்—ஓர் அறிமுகம்—I	... ஆர். மகாதேவன்	... 4	75
*184.	,, II	... ,,	... 3	25
*185.	வேதியியல்	... பி. டி. முனியப்பா, ஆர். முத்துலட்சுமி	... 7	00
*186.	புகுமுக வேதியியல்	... சி. ஏ. பத்மநாபன்	... 5	50
*187.	விலங்கியல்	... எஸ். ஆப்ரகாம்	... 4	00
*188.	புகுமுக விலங்கியல்	... பெ. மா. அண்ணாமலை	... 7	25
*189.	புகுமுக வகுப்புத் தாவரவியல்	... எஸ். சுந்தரம்	... 4	50

பட்டப்படிப்பிற்குரிய (B.Sc.) நூல்கள்

			ரூ.	பை.
பௌதிகம் (Physics)				
*190.	எந்திரவியல்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	ஆர். நாகராசன்	6	25
*191.	வெப்பவியல்—சிறப்புப்பாடம்	கே. நாச்சிமுத்து	5	25
*192.	செய்முறை பௌதிகம்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	டி. கமலக்கண்ணன், எஸ். கிருட்டிணசாமி	4	50
*193.	பௌதிகம்—துணைப்பாடம்-I (Book I)	பி. தங்கராஜன்	4	00
*194.	,, (Book II)	,,	3	00
*195.	செய்முறை பௌதிகம்—துணைப்பாடம்	கே. பாசுகரன், இரா. செயராம்	4	50
*196.	மின்னியல்-காந்தவியல் (Book I)	டி. ஏ. கருப்பண்ணன்	4	75
*197.	ஒளியியல்—சிறப்புப்பாடம்	டாக்டர் வி. சண்முகசுந்தரம், டாக்டர் ஆர். சபேசன்	7	75
வேதியியல் (Chemistry)				
*198.	செய்முறைக் கனிம வேதியியல்-சிறப்புப்பாடம்	டி. இராமலிங்கம்	2	25
*199.	பௌதிக வேதியியல் (Book I)	டி. சக்திவேலு	4	00
*200.	கனிம வேதியியல்—துணைப்பாடம்	சி. ஏ. பத்மநாபன்	6	50
*201.	கனிம வேதியியல் (Book I)	பி. டி. முனியப்பா	4	00
*202.	பொது பௌதிக வேதியியல்—துணைப்பாடம்	ஆர். துளசிதாஸ்	4	75
கணிதம் (Mathematics)				
*203.	இயற்கணிதம்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	டி. கோவிந்தராஜன், கே. முத்துசாமி	4	25
*204.	தொகுமுறை வரைகணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	ஆர். மகாதேவன்	2	00
*205.	எண்சார் கணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	எம். எம். இராமசாமி	5	50
*206.	திரிகோண கணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	வி. அரங்கநாதன்	3	25
*207.	கணிதம்—துணைப்பாடம்	ஆர். அனுமந்தராவ்	6	00

* மூலநூல் (Original Book)

கணிதம்—(தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை
*208.	நிலையியல்—சிறப்புப்பாடம்	கே. இராஜகோபாலன்	5	00

புள்ளியியல் (Statistics)

*209.	புள்ளியியல்—துணைப்பாடம்	எஸ். கருப்பையா	3	50

விலங்கியல் (Zoology)

*210.	முதுகெலும்பற்றவை–I—சிறப்புப்பாடம்	ஆர். முருகேசன்	11	50
*211.	,, II—சிறப்புப்பாடம்	திருமதி எஸ். கே. வள்ளி	11	25
*212.	முதுகுநாணுள்ளவை–I—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	திருமதி ராணி கந்தசுவாமி	8	00
*213.	,, (Book II)	,,	9	75
*214.	முதுகுதண்டுள்ளவை–II—சிறப்புப்பாடம்	திருமதி கிருஷ்ணவேணி நாராயணன்	11	75
*215.	முதுகெலும்பற்றவை—துணைப்பாடம்	என். இராமலிங்கம்	9	00
*216.	முதுகுநாணுள்ளவை—துணைப்பாடம்	வி. சேது	10	00

தாவரவியல் (Botany)

*217.	தாவர வெளி உள்ளமைப்பியல்களும் வகைப்பாட்டியலும்—சிறப்புப்பாடம்	கே. ராஜசேகரன்	11	00
*218.	தாவரப் புற அமைப்பியல்	கே. பாலச்சந்திரகணேசன்	9	25
*219.	தாவர உள்ளமைப்பியல்	டாக்டர் ஏ. கோவிந்தராஜுலு	7	25

* மூலநூல் (Original Book)

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்
பட்டப்படிப்பு
அறிவியல் பாட நூல்கள்—1970

1. சூழ்நிலையியல், உடற்செயலியல்	—திரு. டி. ஆர். கிருஷ்ணன்
2. அறிமுறை வேதியியல்	—திரு. ஓ. ஆர். சூரிய நாராயண[ன்]
3. பொது பௌதிகம்	—திரு. க. ப. கந்தசாமி, திரு. மு. தியாகசுந்தரம்
4. வெக்டர் கணிதமும் அதன் பயன்பாடுகளும்	—திரு. ஆர். மகாதேவன்
5. தாவரச் சூழ்நிலையியல், மரபியல், உயிர்மருத இயல், இயக்கவியல்-துணைப்பாடம்	—டாக்டர் கு. பெரியசாமி
6. பௌதிகம்-துணைப்பாடம்-பகுதி-2	—திரு. கா. வே. சுப்பிரமணியன்
7. இன்றைய பௌதிகம்	—டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்
8. ஒளி நூல்	—திரு. டி. முருகவேள்
9. கணிதம்-துணைப்பாடம்-பகுதி-2	—திரு. ஆர். அப்பாசுவாமி
10. முப்பரிமாணப் பகுமுறை வடிவ கணிதம்	—திரு. க. சிவசுப்ரமணியம்
11. தாவரவியல்-துணைப்பாடம்	—திரு. பா. சீதாராம்
12. செல்லியல்	—திரு. என். இராமலிங்கம்
13. மரபியல்	—திரு. பெ. மா. அண்ணாமலை
14. தாவரங்களின் வாழ்க்கை	—திரு. எஸ். சுந்தரம்
15. அங்கக வேதியியல்-துணைப் பாடம்	—திரு. பிஎஸ். இராமசாமி
16. செய்முறைக் கரிம வேதியியல்	—டாக்டர் என். ஆறுமுகம்
17. முதுகெலும்பிகளது கருவியல்	—திரு. எம். ஆபிரகாம்
18. சூழ்நிலையியல், பரிணாமம், மரபியல்	—திரு. ஜே. ஆர். பாலச்சந்திர கணேசன்
19. டெரிடோஃபைட்டா-ஜிம்னோஸ்பெர்மி	—திரு. கே. இராசசேகரன்
20. கரிம வேதியியல்-பகுதி-1	—திரு. கி. கண்ணபிரான்
21. கரிம வேதியியல்-பகுதி-2	—திரு. கி. கண்ணபிரான்
22. வானியல்	—திரு. தி. கோவிந்தராசன், திரு. கோ. முத்துசாமி
23. தாலோபைட்டா—பாசிகளும் பூஞ்சைகளும்	—டாக்டர் வே. செ. சுந்தரலிங்கம்

இவை அடக்கவிலை வெளியீடுகள்—கழிவு இல்லை